



Universidad
Zaragoza

Trabajo de Fin de Grado

COMPLEJOS DE IRIDIO CON LIGANDOS DE TIPO NSi. ESTUDIO DE SU POTENCIAL EN PROCESOS QUÍMICOS SOSTENIBLES

*IRIDIUM COMPLEXES WITH NSi TYPE LIGANDS. STUDY OF
THEIR POTENTIAL IN SUSTAINABLE CHEMICAL PROCESSES*

Autor:

Óscar Gros Serra

Dirigido por el profesor:

Francisco J. Fernández Álvarez

Departamento de Química Inorgánica



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

2020

ABREVIATURAS

APT	<i>Attached Proton Test</i>
Å	Ångström
c	Cuartete
C ₆ D ₆	Benceno deuterado
CD ₂ Cl ₂	Diclorometano deuterado
CD ₃ CN	Acetonitrilo deuterado
CH ₃ CN	Acetonitrilo
coe	<i>cis</i> -cicloocteno
Cy	ciclohexilo
d	Doblete
Et	Etilo
g	Gramo
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
J	Constante de acoplamiento
M	Metal
m	Multiplete
Me	Metilo
NSiN	bis(4-metilpiridin-2-iloxi)metilsililo
NSi ^t Bu ₂	4-metilpiridina-2-iloxi-diterc-butilsililo
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
py	Piridina
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
t	Triplete
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butilo
TFG	Trabajo de Fin de Grado
THF	Tetrahidofurano
δ	Desplazamiento químico para RMN (en ppm)

RESUMEN

Este trabajo de fin de grado ha estudiado la preparación de complejos de iridio(III) con fosfanos secundarios. Para lo cual, se ha utilizado el complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{coe})]$ (**7**) (coe = *cis*-cicloocteno; $\text{NSi}^{\text{tBu}2}$ = 4-metilpiridina-2-iloxi-*diterc*-butilsililo) como producto de partida. La reacción de **7** con PHR_2 (R = Ph, *t*-Bu) permite obtener las especies $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{PHR}_2)]$ (R = Ph, **9**; *t*-Bu, **10**), las cuales han sido caracterizadas mediante espectroscopía de RMN. La estructura en estado sólido del complejo **10** se ha determinado mediante difracción de rayos X. Además, se ha estudiado la reactividad del complejo **10** con AgPF_6 y AgCF_3SO_3 , lo que ha permitido aislar los correspondientes complejos $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) e $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)]$ (**12**) que han sido caracterizados mediante espectroscopía de RMN. Finalmente, se ha realizado el estudio de la reacción de **10** con el ácido de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

ABSTRACT

This final degree project has studied the preparation of iridium(III) complexes with secondary phosphanes. For this, the complex $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{coe})]$ (**7**) (coe = *cis*-cyclooctene; $\text{NSi}^{\text{tBu}2}$ = 4-methylpyridine-2-yloxy-*diterc*-butylsilyl) has been used as a starting product. The reaction of **7** with PHR_2 (R = Ph, *t*-Bu) allows obtaining the species $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{PHR}_2)]$ (R = Ph, **9**; *t*-Bu, **10**), which have been characterized by NMR spectroscopy. The solid-state structure of complex **10** has been determined by means of X-ray diffraction. Furthermore, the reactivity of complex **10** with AgPF_6 and AgCF_3SO_3 has been studied, which has allowed the isolation of the corresponding complexes $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) and $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)]$ (**12**), which have been characterized by NMR spectroscopy. Finally, the reaction of **9** with the Lewis acid, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, has been studied.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	pág.1
II. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.....	pág.5
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	pág.6
III.1 Preparación de derivados Ir-NSi ^{tBu2} con ligandos PHR ₂	pág.6
III.1.1 Preparación del precursor de ligando.....	pág.6
III.1.2 Preparación del precursor de iridio.....	pág.7
III.1.3 Preparación de complejos Ir-PHR ₂	pág.8
III.2 Reactividad del compuesto [Ir(Cl)(H)(κ ² -NSi ^{tBu2})(PH(<i>t</i> -Bu) ₂)] (10).....	pág.11
III.2.1 Reactividad de 10 con sales de plata.....	pág.11
III.2.2 Reactividad de 10 con B(C ₆ F ₅) ₃	pág.15
IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	pág.18
IV.1 Consideraciones generales.....	pág.18
IV.2 Síntesis y datos de caracterización de los compuestos.....	pág.18
V. CONCLUSIONES.....	pág.22
VI. ANEXOS.....	pág.23

I. INTRODUCCIÓN

Química Sostenible es un concepto que comienza a emplearse en la comunidad científica a principios de los años 90. Tiene por objetivo mejorar la eficiencia con la que se utilizan los recursos naturales para satisfacer las necesidades humanas de productos y servicios químicos. Abarca el diseño, la fabricación y el uso de productos químicos eficientes, seguros y medioambientalmente benignos.^{1,2} Además, estimula la innovación en el diseño de nuevos productos químicos, así como en sus procesos de producción con el fin de que estos sean económica, social y medioambientalmente sostenibles. Por ello, implica evitar el uso de materiales tóxicos, persistentes y peligrosos, fomentar el empleo de recursos renovables disminuyendo el uso de los no renovables, y buscar cómo minimizar el impacto negativo de los procesos químicos en el medio ambiente de modo rentable para la industria.³ Por tanto, *la Química Sostenible vincula el crecimiento económico con la eficiencia ecológica y la calidad de vida en términos de un análisis de coste-beneficio.*²

La catálisis ha demostrado ser una herramienta imprescindible para el desarrollo de procesos químicos sostenibles. Esto es así, pues permite de forma sencilla, alcanzar los siguientes objetivos de la Química Sostenible: economía atómica (uso de la menor cantidad de reactivos para dar lugar a un producto), simplificación de los procesos (reducir el número de pasos), seguridad, máximo aprovechamiento de reactivos y utilización de productos y disolventes no tóxicos.⁴

El término catálisis fue acuñado por Berzelius hace más de 150 años, tras observar que algunas sustancias cambiaban al entrar en contacto con pequeñas cantidades de ciertas especies llamadas "fermentos". Más adelante, en 1895, Ostwald propuso la siguiente definición: "*un catalizador es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin aparecer en el producto final*". Esta definición implicaba que, un catalizador podría tanto acelerar como retrasar una reacción.

Hoy día el término catalizador hace referencia a una sustancia que aumenta la velocidad a la que una reacción química se acerca al equilibrio sin consumirse en dicha reacción. El término *inhibidor* es el adecuado para referirse a sustancias que ralentizan dicha velocidad de reacción.⁵ En la Figura 1 se muestra la influencia de un catalizador en reacciones tanto endotérmicas como exotérmicas. De este diagrama podemos deducir que un catalizador provoca una disminución de la energía de activación, pero no altera los parámetros termodinámicos de la reacción (ΔH , ΔG y ΔS).⁶

¹ Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCED) – Definición de Química Sostenible.

² Blum, C., Bunke, D., Hungsberg, M., Roelofs, E., Joas, A., Joas, R., Blepp, M. y Stolzenberg, H. (2017). "*The concept of sustainable chemistry: Key drivers for the transition towards sustainable development*". *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, **2017**, 5, 94-104.

³ Collins, T. *Toward Sustainable Chemistry*. *Science*, **2001**, 291, 48-49.

⁴ G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today* **2003**, 77, 287-297

⁵ P.W. Van Leeuwen, *Homogeneous catalysis: understanding the art*. Ed: Kluwer Academic Publishers. **2006**, Dordrecht, 1-6

⁶ L.A. Oro y E. Sola, *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, Ed. Universidad de Zaragoza. **2000**, Zaragoza, 1-5

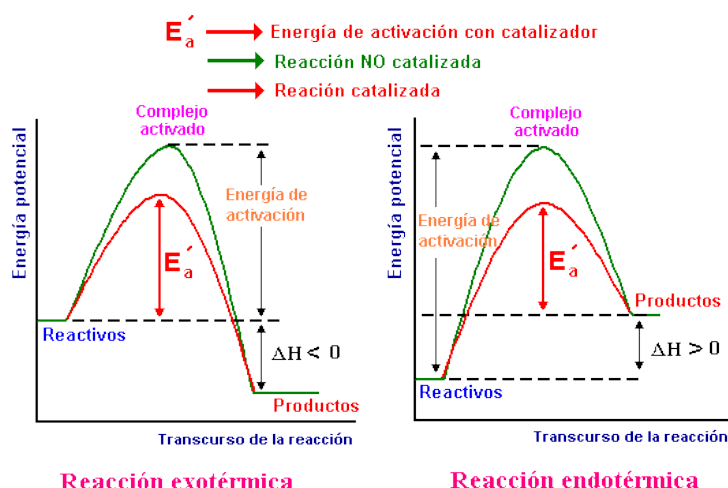


Figura 1. Efecto de un catalizador en reacciones exotérmicas y endotérmicas.

Se conocen tres tipos de catálisis: heterogénea, homogénea y enzimática.⁷ En la catálisis heterogénea el catalizador, los reactivos y los productos están en diferente fase, normalmente el catalizador es sólido y los reactivos están en fase líquida o gaseosa. Debido a esto, la separación del catalizador y de los productos es muy sencilla, aunque esta presenta problemas por contacto y de selectividad. No obstante, es la más utilizada a escala industrial, sobre todo para la preparación de productos químicos baratos. La catálisis enzimática utiliza a las enzimas como catalizadores en reacciones bioquímicas, y en la actualidad es un campo en desarrollo. En la catálisis homogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase, normalmente en disolución líquida, por ello, tiene las siguientes ventajas respecto a la catálisis heterogénea: mejor contacto y mejor selectividad, sin embargo, puede conllevar problemas de separación.⁸ Hoy día, existen diversos procesos industriales que utilizan metales de transición como catalizadores en fase homogénea.⁹ Las aplicaciones de la catálisis homogénea son muchas y muy variadas, entre ellas destaca por su volumen de producción anual la hidroformilación de olefinas para dar lugar a la síntesis de aldehídos lineales mediante el empleo de catalizadores de rodio.^{10,11}

En este trabajo nos vamos a centrar en la funcionalización de enlaces P–H en fosfanos secundarios (PHR_2), lo que permitiría la síntesis de fosfanos funcionalizados “a la carta”. Este tipo de procesos implica la activación del enlace P–H y la formación de intermedios metal-fosfuro ($\text{M}=\text{PR}_2$), para la posterior reacción de dichos intermedios con sustratos insaturados. Se conocen diversos ejemplos de catalizadores que han demostrado ser activos en este tipo de procesos.¹²

⁷ Zamaraev, K.I., *Chemical physics and catalysis. Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem.*, **1997**, 69, 865-876

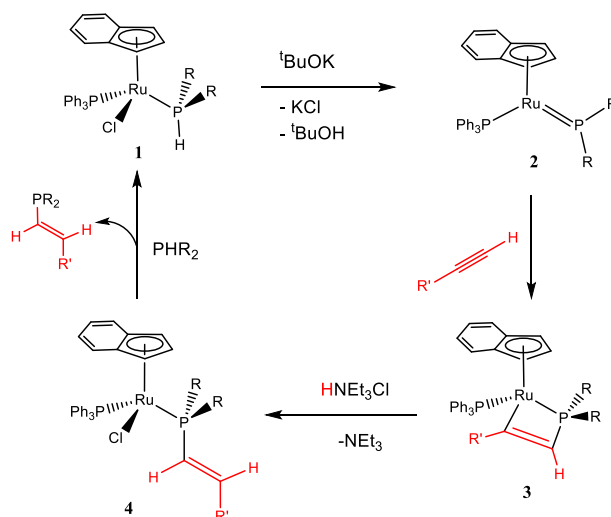
⁸ Brown, *Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, Vol. XXXIX, Ed. ICIDCA, **2005**, La Habana, 10-14

⁹ L.A. Oro, y E. Sola, *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea* Ed. Universidad de Zaragoza, **2000** Zaragoza, 11

¹⁰ Crespi, L. *Hidroformilación asimétrica de olefinas con catalizadores de rodio y difosfitos metalamacrocíclicos*, Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, **2007**

¹¹ Van Leeuwen, P. W. y Claver, C. 2002. *Rhodium catalyzed hydroformylation* Ed: Kluwer Academic Publishers. **2001**, Dordrecht, 22-27

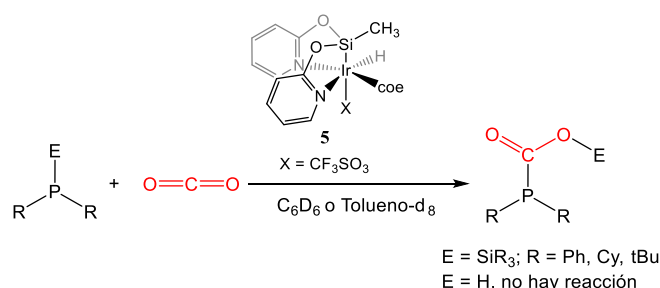
¹² L. Rosenberg, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2845–2855.



Esquema 1. Hidrofosfinación de alquinos catalizada por especies de Ru(II).

En particular, destacamos el complejo de rutenio(II) $[\text{RuCl}(\eta^5\text{-indenilo})(\text{PPh}_3)(\text{PHR}_2)]$ (**1**), que nos ha servido de inspiración para realizar este trabajo (Esquema 1).¹³ El complejo **1** reacciona con una base, *tert*-butóxido de potasio, dando lugar a una deshidrohalogenación que permite obtener la especie $[\text{Ru}(\eta^5\text{-indenilo})(\text{PPh}_3)(=\text{PR}_2)]$ (**2**), cuyo doble enlace $\text{Ru}=\text{P}$ puede reaccionar con alquinos mediante un proceso de cicloadición $[2+2]$, dando lugar al metalaciclo de cuatro centros **3**, que por reacción con $[\text{HNEt}_3]\text{Cl}$ produce el complejo $[\text{Ru}(\eta^5\text{-indenilo})(\text{PPh}_3)(\text{P}(\text{CH}=\text{CHR}')\text{R}_2)]$ (**4**). La reacción de **4** con una nueva molécula de PHR_2 libera el fosfano funcionalizado y regenera **1**. Por tanto, esta reacción implica la formación de un enlace $\text{P}-\text{C}$ mediante inserción del alquino en el enlace $\text{P}-\text{H}$.

Recientemente, nuestro equipo de investigación ha estudiado la aplicación de sistemas de iridio(III), del tipo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{NSiN})(\text{coe})]$ ¹⁴ ($\text{coe} = \text{cis}$ -cicloocteno; $\text{NSiN} = \text{fac}$ -bis(piridina-2-iloxi)metilsililo; **5**), como catalizador en reacciones de CO_2 con fosfanos PER_2 ($\text{E} = \text{H}, \text{SiMe}_3$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{tBu}$) (Esquema 2).¹⁵



Esquema 2. Inserción de CO_2 en enlaces $\text{P}-\text{E}$ catalizada por el complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{NSiN})(\text{coe})]$ (**5**).

¹³ L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 606–626.

¹⁴ R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo, P. J. Sanz Miguel, F. J. Fernández-Alvarez, J. J. Pérez-Torrente y L. A. Oro. *Angew. Chem., Int.* **2012**, 51, 12824–12827.

¹⁵ A. Julián, V. Polo, F. J. Fernández-Alvarez, L. A. Oro. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, 7, 1372–1378.

El ligando monoaniónico tridentado NSiN es isoelectrónico con el ligando indenilo, y al igual que este, ocupa tres posiciones de la esfera de coordinación del metal. Dichos estudios demostraron que el complejo **5** cataliza la reacción de inserción de CO₂ en el enlace P–Si de sililfosfinas (Esquema 2). Estudios del mecanismo de este tipo de reacciones permiten concluir que en el caso de las reacciones con sililfosfinas la activación del enlace P–Si es asistida por el ligando triflato.^{15,16} Sin embargo, en el caso de fosfanos secundarios no hay reacción catalítica y el proceso termina con la coordinación del fosfano al metal para dar lugar a especies muy estables del tipo [Ir(H)(CF₃SO₃)(NSiN)(PHR₂)], como el compuesto [Ir(H)(CF₃SO₃)(NSiN)(PPh₂)] (**6**, Figura 2). De hecho, para **6**, la formación del correspondiente fosfuro (Ir=PR₂) no se observa ni siquiera calentando a 80°C. Esta estabilidad se presume que está relacionada con el hecho de que el ligando NSiN es muy rígido, y además el complejo **6** está saturado y no tiene orbitales vacantes que faciliten la activación del enlace P–H.

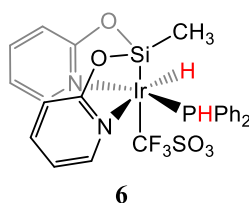


Figura 2. Estructura del compuesto **6**.

Estos antecedentes nos han animado explorar el potencial del complejo de iridio(III) [Ir(H)(Cl)(κ²–NSi^tBu₂)(coe)] (**7**) (NSi^tBu₂ = (4-metilpiridina-2-iloxi)diterc-butilsililo) (Figura 3),¹⁷ como producto de partida en reacciones de activación de fosfanos secundarios. El complejo **7** es electrónicamente y coordinativamente insaturado y posee un ligando bidentado NSi^tBu₂, más flexible que el ligando NSiN, por ello, es presumible que sea más favorable a la activación del enlace P–H.

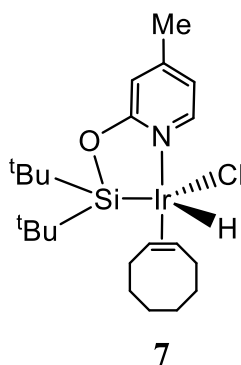


Figura 3. Producto de partida para este TFG.

¹⁶ A. Julián, V. Polo, E. A. Jaseer, F. J. Fernández-Alvarez y L. A. Oro, *ChemCatChem*, **2015**, 7, 3895–3902.

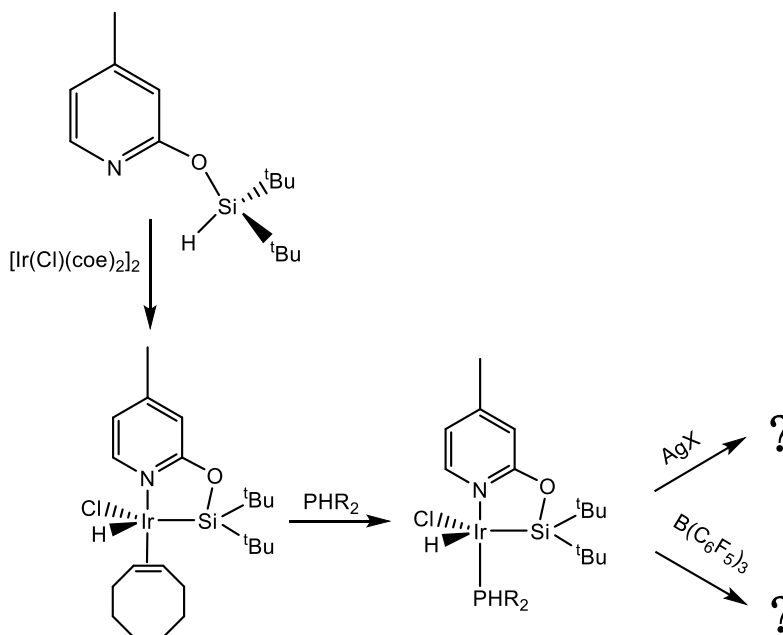
¹⁷ J. Guzmán, A.M. Bernal, P. García-Orduña, F.J. Lahoz, L.A. Oro, y F.J. Fernández-Alvarez, *Dalton Transactions*, **2019**, 48, 4255–4262.

II. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Los objetivos de este trabajo de fin de grado se clasifican en dos categorías diferentes, pero interrelacionadas: objetivos académicos y objetivos científicos.

En cuanto a los objetivos académicos, estos implican: aprender a trabajar en un laboratorio químico en condiciones de atmósfera inerte, adquirir experiencia en la síntesis y caracterización de compuestos organometálicos, y en la metodología trabajo en un laboratorio científico de investigación, fomentar el trabajo en equipo, aprender a utilizar información y literatura científica, adquirir experiencia en la interpretación de datos experimentales como son los espectros de resonancia magnética de diferentes núcleos (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si , ^{19}F) y a interpretar tablas de datos obtenidos mediante técnicas de rayos X, adquirir experiencia en la elaboración de memorias científicas y la presentación de resultados.

Por otro lado, los objetivos científicos que han sido justificados en la introducción de esta Memoria son la síntesis de complejos de iridio(III) con el ligando monoaniónicos bidentado 4-metilpiridina-2-iloxi-*di*terc-butilsililo ($\text{NSi}^{\text{tBu}}_2$) y con fosfanos secundarios, así como el estudio de la reactividad de las nuevas especies, con el objetivo de buscar las condiciones idóneas para la activación de los enlaces P–H (Esquema 3).



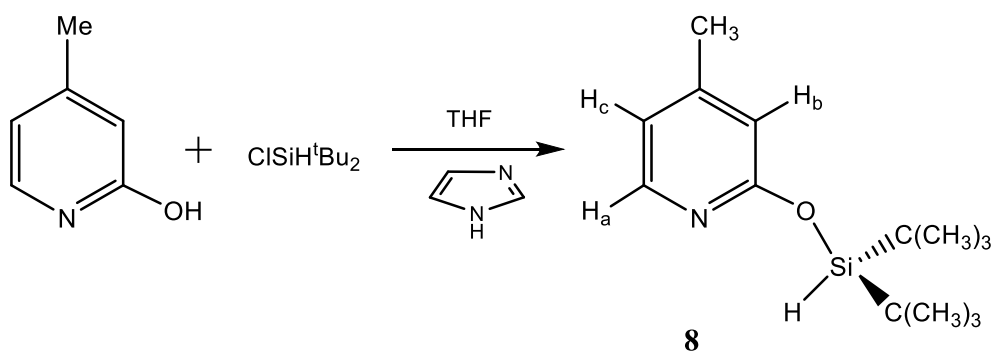
Esquema 3. Objetivos científicos de este TFG.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 Preparación de derivados Ir-NSi^tBu₂ con ligandos PHR₂

III.2.1 Preparación del precursor del ligando

En este trabajo se ha utilizado como precursor del ligando el hidrosilano funcionalizado 4-metil-piridina-2-iloxi-*diterc*-butil silano (**8**). El compuesto **8** se ha obtenido como un aceite de color marrón claro en un 97.4% de rendimiento por reacción de 4-metil-2-hidroxi-piridina con ClSiH^tBu₂ en presencia de imidazol, que actúa como base neutralizando el HCl que se genera en la reacción dando lugar a la correspondiente sal cloruro de imidazolio. Esta reacción se realiza en THF a temperatura ambiente (Esquema 4). Una de las dificultades del empleo del compuesto **8** es que el enlace Si–O–C se hidroliza con gran facilidad para dar lugar a 4-metil-2-hidroxi-piridina y Si(OH)₂^tBu₂, por lo que todas las operaciones se han de realizar en atmosfera inerte y en disolventes secos.



Esquema 4. Síntesis del precursor del ligando.

El compuesto **8** ha sido caracterizado por comparación de su espectro de RMN de ¹H con los datos publicados en la literatura (Figura 4).¹⁷

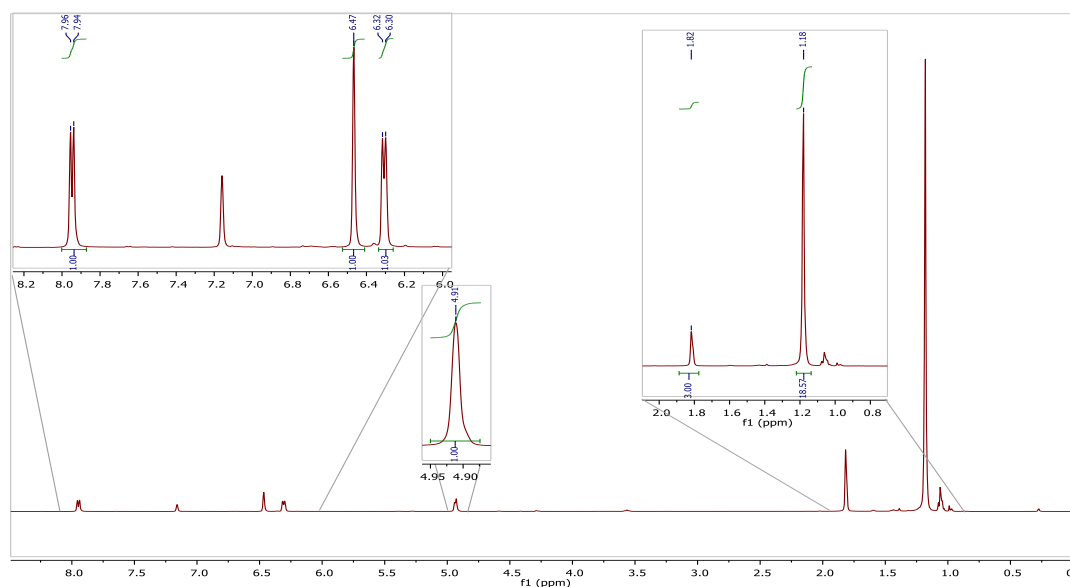
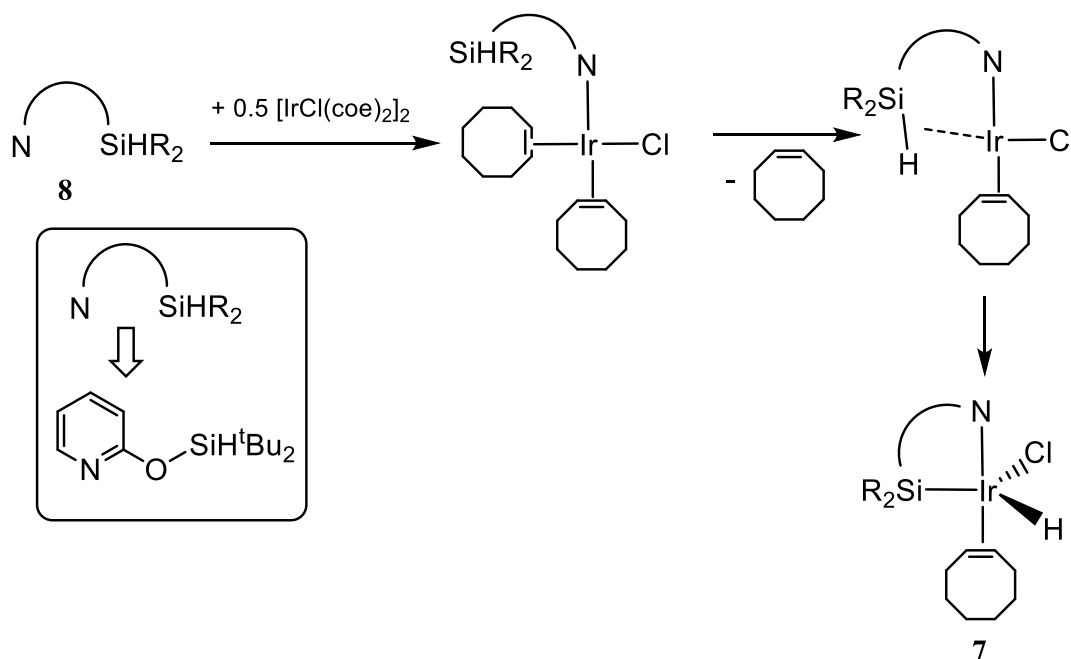


Figura 4. Espectro de ¹H RMN del compuesto **8** en C₆D₆

El espectro de RMN de protón de **8** en C_6D_6 muestra la resonancia correspondiente al protón H_a del anillo piridínico como un doblete a δ 7.95 ppm ($^3J_{H-H} = 5.1$ Hz, 1H), acoplado con un doblete a δ 6.31 ppm, el cual también integra por 1H, correspondiente al protón H_c . El protón H_b aparece como un singlete a δ 6.47 ppm que integra por 1H. En cuanto al protón Si-H, este aparece a δ 4.93 ppm como un singlete que integra por 1H. Los protones del grupo CH_3 del anillo piridina (CH_3 -py) aparece como un singlete a δ 1.82 ppm que integra por 3H. Los protones de los dos grupos *tert*-butilo unidos al átomo de silicio aparecen como un único singlete a δ 1.18 ppm, el cual integra por 18H.

III.2.2 Preparación del precursor de iridio

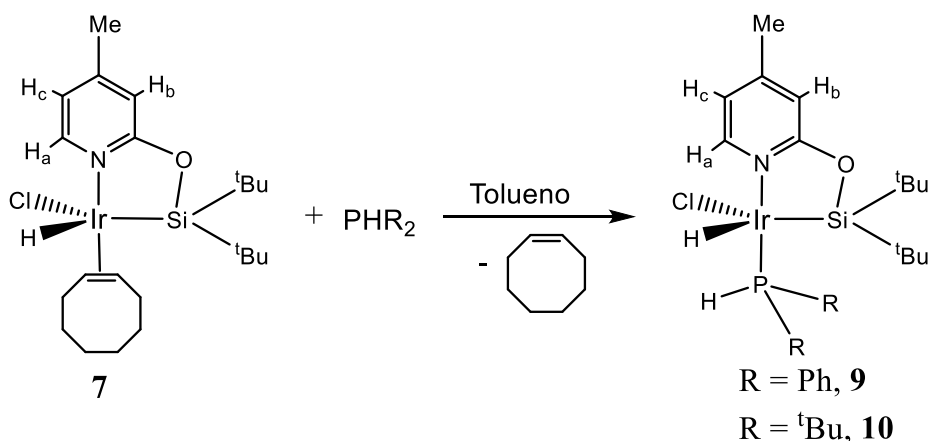
La reacción de $[Ir(\mu-Cl)(coe)_2]_2$ (*coe* = *cis*-cicloocteno) con dos equivalentes de **8** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente permite obtener el complejo de Ir(III) $[Ir(Cl)(H)(\kappa^2-NSi^{tBu}_2)(coe)]$ (**7**) (NSi^{tBu}_2 = 4-metilpiridina-2-iloxi-*diterc*-butilsililo), que se ha aislado como un sólido amarillo en un rendimiento del 63.4% (Esquema 5). Estudios de RMN de 1H de la reacción de **8** con $[Ir(\mu-Cl)(coe)_2]_2$ revelan que durante el proceso de formación de **7** se libera un equivalente de *coe*. Este hecho nos permite proponer que el primer paso de la reacción debe de ser la ruptura del dímero $[Ir(\mu-Cl)(coe)_2]_2$ y la coordinación del átomo de nitrógeno de **8** al centro metálico, posteriormente se produce la sustitución de una molécula de *coe* por el enlace Si-H que finalmente se adiciona al átomo de iridio dando lugar a la especie **7**. Por tanto, este proceso puede ser entendido como una reacción de adición oxidante del enlace Si-H dirigida por el nitrógeno del anillo piridínico. El compuesto **7** ha sido caracterizado por comparación de su espectro de RMN de 1H en CD_2Cl_2 con el espectro publicado en la literatura.¹⁷



Esquema 5. Camino de reacción propuesto para la formación de **7**.

III.2.3 Preparación de complejos Ir-PHR₂

La reacción del complejo [Ir(Cl)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(coe)] (**7**) con un equivalente de PHR₂ (R = Ph, *t*-Bu) en tolueno a temperatura ambiente transcurre mediante sustitución del ligando *coe* por el ligando fosfano (Esquema 6), para formar los correspondientes complejos [Ir(Cl)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(PHR₂)] (R = Ph, **9**; *t*-Bu, **10**). Los complejos **9** y **10** han sido aislados como sólidos de color amarillo con rendimientos del 48 % y del 87 %, respectivamente. La formación de *coe* libre durante la reacción ha sido demostrada mediante espectroscopia de RMN de ¹H.



Esquema 6. Reacción de **7** con fosfanos.

Los complejos **9** y **10** han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de ¹H, ¹³C{¹H} ²⁹Si{¹H} y ³¹P{¹H} en C₆D₆. Además, en el caso del complejo **10** ha sido posible realizar la determinación de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X.

Los espectros de RMN de protón de ambos complejos (Figuras 5 y 6) presentan un doblete de dobletes a δ -22.94 ppm (²J_{H-P} = 18.8 Hz; ³J_{H-H} = 2.7 Hz; **9**) y a δ -23.82 ppm (²J_{H-P} = 16.1 Hz; ³J_{H-H} = 2.8 Hz; **10**), que integra para 1H, correspondiente al hidruro Ir-H. Esta señal confirma la coordinación del correspondiente ligando fosfano al átomo de iridio, pues ambos acoplamiento corresponden al acoplamiento del hidruro con fósforo (²J_{H-P}) y con el átomo de hidrógeno del enlace P-H (³J_{H-H}). El protón H_a del anillo piridínico se observa como un doblete de dobletes, que integra por 1H, a δ 8.83 ppm (³J_{H-H} = 6.2 Hz, ⁴J_{H-P} = 3.1 Hz; **9**) y a δ 9.12 ppm (³J_{H-H} = 6.1 Hz, ⁴J_{H-P} = 2.5 Hz; **10**). El resto de los protones del anillo piridínico son un doblete a δ 6.02 ppm (³J_{H-H} = 6.2 Hz, 1H; **9**) y δ 6.07 ppm (³J_{H-H} = 6.1 Hz, 1H; **10**) asignado al protón H_c, y un singlete a δ 6.37 ppm (**9** y **10**) correspondiente al H_b, ambas señales integran por 1H. Además, los protones del grupo CH₃-py se observan como un singlete que integra por 3H a δ 1.55 ppm (**9**) y a δ 1.57 ppm (**10**). Finalmente, las resonancias del ligando se completan con dos singletes correspondientes a los CH₃ de los grupos *t*-Bu que se observan a δ 1.29 ppm y δ 1.14 ppm (**9**) y a δ 1.32 ppm y 1.31 ppm (**10**), cada uno de ellos integra por 9H, lo que está de acuerdo con la inequivalencia de ambos *t*-Bu.

Por otro lado, se observa un doblete de dobletes a δ 7.31 ppm ($^1J_{\text{H-P}} = 190$ Hz; $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz; **9**) y a δ 4.98 ppm ($^1J_{\text{H-P}} = 346.8$ Hz; $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz; **10**) correspondiente al protón P-H del ligando fosfano. Este multiplete aparece a campo considerablemente más bajo en el caso de **9**. Esto es debido a la mayor capacidad electroatractora de los grupos fenilo de PPh_2 , en comparación con los $t\text{-Bu}$ presentes en $\text{PH}(t\text{-Bu})_2$, lo que provoca un mayor desapantallamiento del protón P-H en **9**.

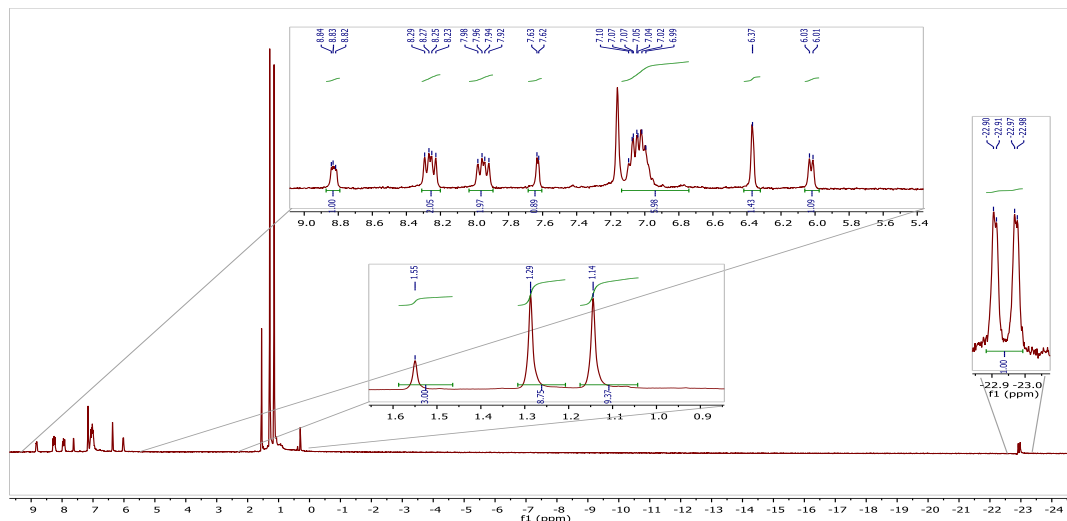


Figura 5. Espectro de ^1H RMN del complejo **9** en C_6D_6 .

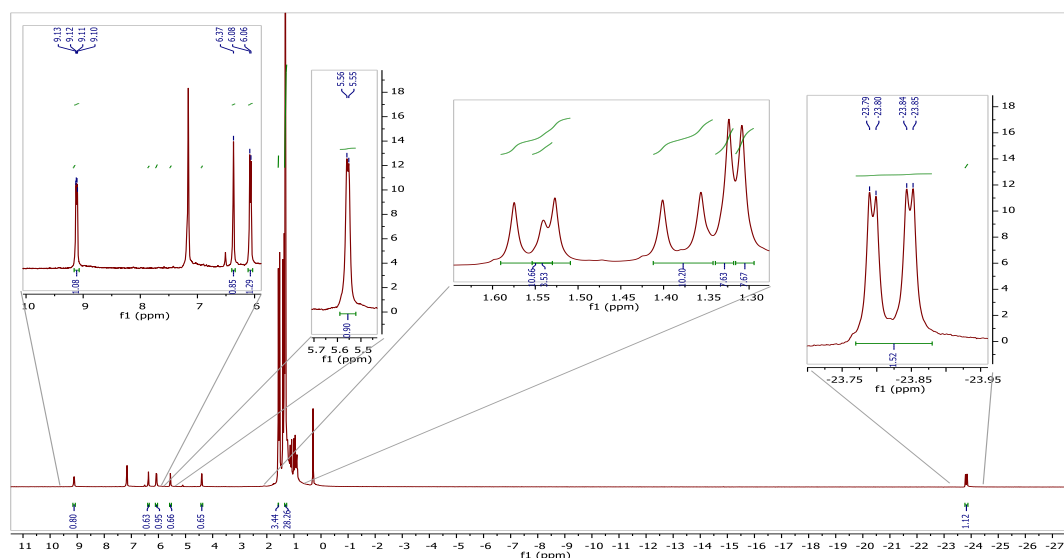


Figura 6. Espectro ^1H RMN del complejo **10** en C_6D_6 .

Los protones de los grupos fenilo del ligando PPh_2 (**9**, Figura 5) se observan como tres multipletes: dos doblete de dobletes a δ 8.26 ppm ($^3J_{\text{P-H}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H) y a δ 7.95 ppm ($^3J_{\text{P-H}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 2H), y un multiplete de δ 7.11–6.92 ppm, el cual integra por 6H. Las señales a δ 8.25 y 7.95 ppm, ambos integrando por 2H, corresponden a los H más próximos al enlace C–P de cada uno de los fenilos.

Los protones de los metilos de los grupos *t*-Bu del ligando PH(*t*-Bu)₂ en **10** (Figura 6) aparecen como dos dobletes a δ 1.55 ($^3J_{\text{H-P}} = 14.3$ Hz) y δ 1.38 ($^3J_{\text{H-P}} = 13.4$ Hz), cada uno integrando por 9H.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de RMN y de HSQC- ^{13}C - ^1H de ambos compuestos están de acuerdo con la estructura propuesta. En cuanto a los espectros de RMN de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ de ambos compuestos, estos muestran única señal a δ 49.0 ppm (**9**) y a δ 43.8 ppm (**10**) desplazados a campo bajo con respecto a lo observado cuando el ligando NSi^{*t*Bu}₂ está libre (δ 12.0 ppm).¹⁷ Por último, los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para ambos compuestos muestran una única señal a δ 24.4 ppm (**9**) y δ 26.1 ppm (**10**).

La estructura propuesta para el complejo **10** en el Esquema 7 ha sido confirmada mediante estudios de difracción de rayos X (Figura 7). La estructura en estado sólido del complejo **10** muestra que, de forma similar a lo observado en **7**,¹⁷ el átomo de iridio se encuentra en el centro de una bipirámide trigonal distorsionada, con el ligando fosfano y el átomo de nitrógeno del ligando NSi^{*t*Bu}₂ en posiciones apicales y las posiciones ecuatoriales ocupadas por el átomo de silicio y los ligandos cloruro e hidruro.

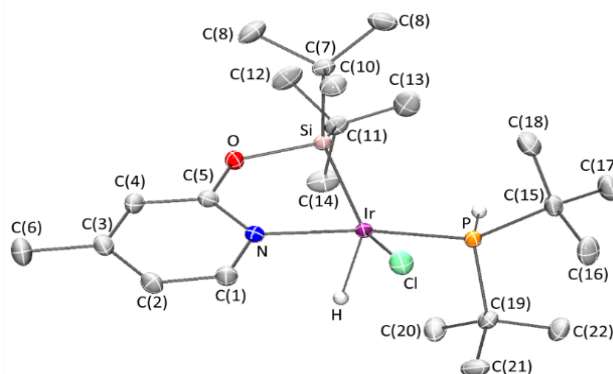


Figura 7. Estructura molecular del complejo **10**.

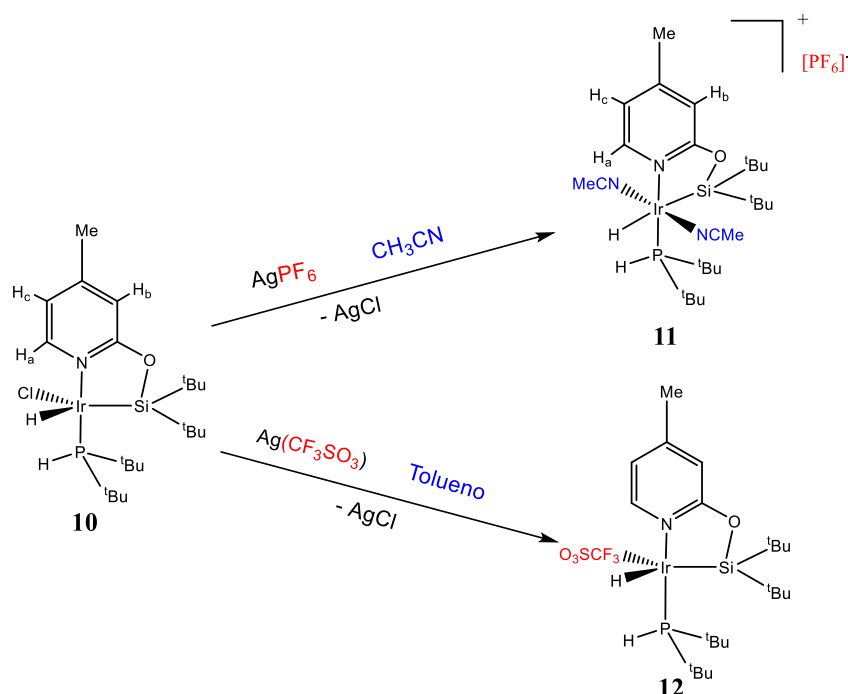
La longitud del enlace Ir-Cl en **10** (2.3902(4) Å) es similar a la observada para **7** (2.3950(6) Å). Esta similitud también puede observarse en el enlace Ir-Si (2.2814(4) Å; **10** frente a 2.2853(6) Å; **7**). Sin embargo, la distancia de enlace Ir-N en **10** (2.1212(11) Å) es mayor que la observada en **7** (2.0947(18) Å). Este hecho se explica por la mayor influencia *trans* del ligando fosfano respecto a *coe*. Si nos fijamos en los ángulos de enlace que forman los átomos, vemos una diferencia notable en Cl-Ir-Si, el cual es 135.98(15)° (**10**) frente a los 131.76(2)° de **7** y valores similares para Cl-Ir-N: 89.77(4)° (**10**) y 88.47(5)° (**7**). Por lo tanto, salvo por la elongación de la distancia de enlace Ir-N son estructuras muy similares.

El análisis de estas dos reacciones nos lleva a la conclusión de que es preferible continuar nuestro estudio con el complejo **10**, pues el rendimiento de obtención es mayor, además se evita la complejidad del espectro que añaden los grupos fenilo del ligando PPh₂ en **9**. Así pues, realizaremos reacciones con el complejo **10**.

III.2 Reactividad de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)]$ (**10**)

III.2.1 Reactividad de **10** con sales de plata

Se han estudiado las reacciones del complejo **10** con las sales de plata AgPF_6 , y AgCF_3SO_3 (Esquema 7). Ambos aniones presentan diferentes propiedades: el anión triflato (CF_3SO_3^-) puede coordinarse a iridio(III) a través de uno de sus átomos de oxígeno, el anión hexafluorofosfato (PF_6^-) no tiene la capacidad de coordinarse. La reacción del complejo **10** con hexafluorofosfato de plata, AgPF_6 , en CH_3CN permite obtener el complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) que se aísla como un sólido de color amarillo con un rendimiento del 94.5%. La reacción de **10** con AgCF_3SO_3 en tolueno conduce a la formación de un sólido de color blanquecino, que ha sido caracterizado como el complejo $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)]$ (**12**), aislado con un rendimiento del 64.4%. Ambas reacciones han de realizarse en ausencia de luz para evitar la fotorreducción de los iones Ag^+ a Ag .



Esquema 7. Reacciones de **10** con sales de plata.

Los complejos **11** y **12** han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (en CD_2Cl_2 , **11**; en C_6D_6 , **12**). Los espectros de ^1H de ambos complejos (Figuras 8 y 9) muestran la señal correspondiente al protón Ir–H como un *pseudo*-doblete a $\delta -21.29$ ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 18.4$ Hz) en el caso de **11**, que integra por 1H y como un doblete de dobletes a $\delta -23.82$ ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 16.1$ Hz; $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz) integrando por 1H en el caso de **12**. El acoplamiento entre el hidruro y el protón P–H en el complejo **11** no se observa. La razón es que en este caso la constante de acoplamiento es pequeña, de hecho, en el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ de **11** la señal a $\delta -21.29$ ppm se observa como un singlete ancho (de anchura de 2.0 Hz). Esto podría ser debido a la diferente geometría de **11** (octaédrica) con respecto a la del resto de los complejos (BPT).

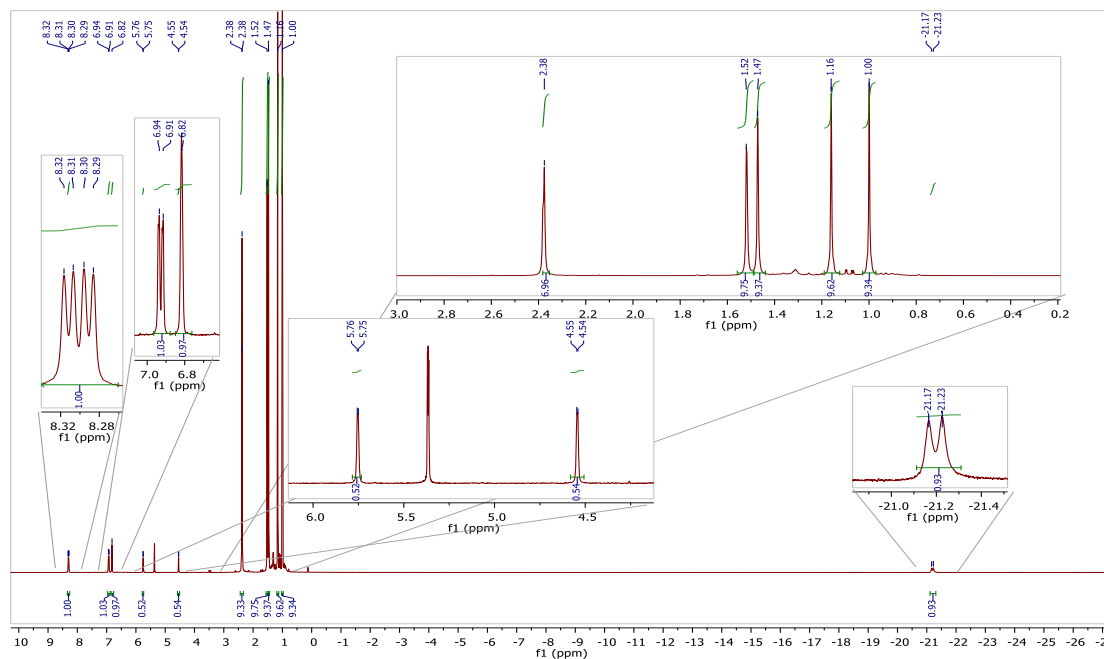


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H del complejo **11** en CD_2Cl_2 .

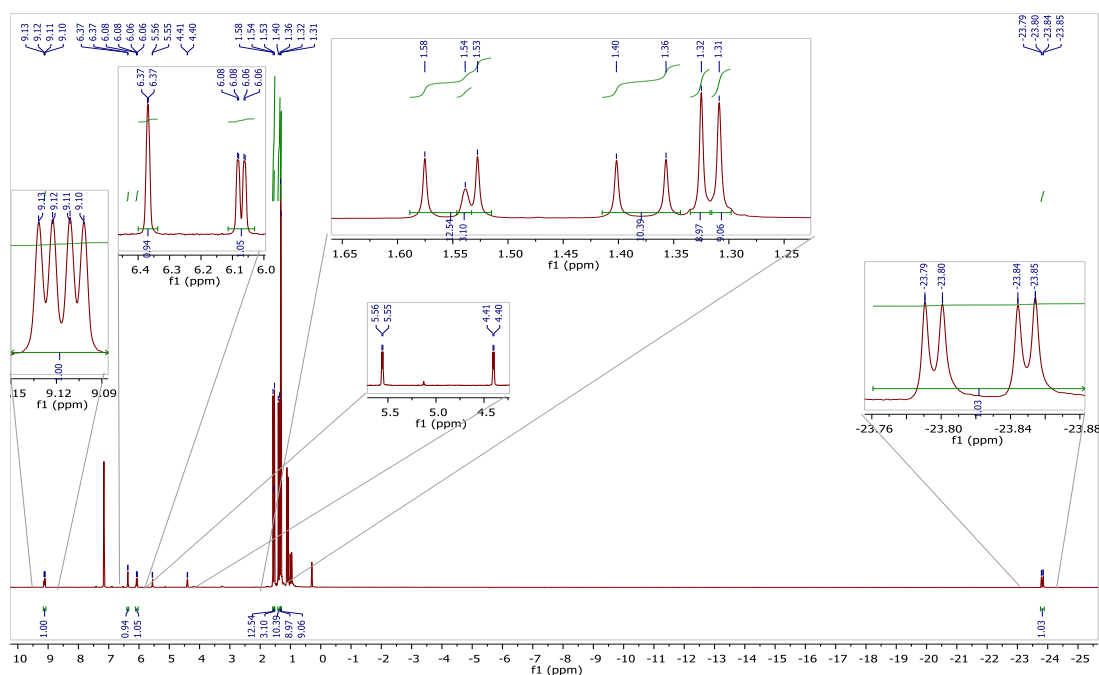


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H del complejo **12** en C_6D_6 .

Las señales correspondientes a los protones del anillo piridínico se observan como: un doblete de dobletes a δ 8.30 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6.3$, $^4J_{\text{H-P}} = 2.9$ Hz; **11**) y a δ 9.12 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6.2$, $^4J_{\text{H-P}} = 2.8$ Hz; **12**) que integra por 1H y corresponde al protón H_a que está acoplado con el fósforo y con un doblete correspondiente al protón H_c , el cual se observa a δ 6.91 ppm (**11**) y a δ 6.07 ppm (**12**); y el protón H_b se observa como un singlete a δ 6.80 ppm (**11**) y a δ 6.37 ppm (**12**).

Los protones del grupo CH₃-py se observan como un singlete a δ 2.36 ppm (**11**) y a δ 1.54 ppm (**12**). Además, en el caso de **11**, los CH₃ de los grupos CH₃CN aparecen a este mismo desplazamiento, pues esta señal aparece como un singlete ancho que integra por 9H que en los espectros HSQC-¹H-¹³C correlaciona con dos átomos de carbono diferentes, a δ 21.5 ppm y δ 3.6 ppm, correspondientes a los metilos enlazados al ligando piridina y a dos moléculas de acetonitrilo, respectivamente. El hecho de que los protones y los átomos de carbono de los dos acetonitrilos presentes en **11** sean magnéticamente equivalentes está de acuerdo con la estructura octaédrica propuesta para **11** en el Esquema 7. Finalmente, las resonancias correspondientes a los protones del ligando NSi^{tBu}₂ se completan con dos singletes correspondientes a los CH₃ de los grupos *t*-Bu que se observan a δ 1.14 ppm y δ 0.98 ppm (**11**) y a δ 1.32 ppm y 1.31 ppm (**12**), cada uno integra por 9H.

Las señales de protones correspondientes al ligando PH(*t*-Bu)₂ son las siguientes: el protón P-H se observa como un doblete de dobletes a δ 5.15 ppm (¹*J*_{H-P} = 362.9 Hz, ³*J*_{H-H} = 1.7 Hz) en el caso de **11** y a δ 4.98 ppm (¹*J*_{H-P} = 346.7 Hz; ³*J*_{H-H} = 3.0 Hz; **12**); y los protones de los CH₃ de los grupos *t*-Bu del ligando PH(*t*-Bu)₂ aparecen como dos dobletes a δ 1.50 (³*J*_{H-P} = 14.1 Hz) y δ 1.45 (³*J*_{H-P} = 13.7 Hz) (**11**) y a δ 1.55 (³*J*_{H-P} = 14.3 Hz) y δ 1.38 (³*J*_{H-P} = 13.5 Hz) (**12**), cada uno integrando por 9H.

Además, dado que los estudios de reactividad posteriores con el complejo **11** se realizarán en acetonitrilo, se ha estudiado su espectro de RMN de ¹H en CD₃CN. El patrón de señales es similar al observado en CD₂Cl₂. Sin embargo, en los espectros en CD₃CN las señales de los grupos metilo de las dos moléculas de CH₃CN coordinadas desaparecen y sólo podemos observar un singlete a δ 2.36 ppm, que integra por 3H, correspondiente a los sustituyentes metilo de los dos anillos piridínicos. Lo que se explica asumiendo el intercambio de las dos moléculas de CH₃CN con el disolvente deuterado, lo que además coincide con el hecho de que la señal correspondiente a la traza de CH₃CN en el disolvente deuterado aumenta en intensidad.

Los espectros de RMN de ²⁹Si{¹H} de ambos compuestos muestran una única señal a δ 45.0 ppm (**11**) y a δ 43.0 ppm (**12**). Estas señales, al igual que lo observado para las resonancias de los complejos **9** y **10** están desplazadas a campo bajo con respecto a lo observado para el precursor del ligando, **8** (δ 12.0 ppm).¹⁷

Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de los compuestos **11** y **12** (Figuras 10 y 11) muestran una señal, una a δ 18.7 ppm (**11**) y a δ 27.0 ppm (**12**), correspondientes al P del ligando fosfano. Para el compuesto **11** además aparece un septuplete (¹*J*_{P-F} = 700 Hz) a δ -144.5 ppm. Las señales del espectro de ³¹P integran relativamente 1:1.

El acoplamiento observado en **11** en la señal septuplete también aparece en el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, concretamente en una señal doblete a ($^1J_{\text{P-F}} = 700 \text{ Hz}$) a $\delta -72.8 \text{ ppm}$. Por su parte, en el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de **12** solo aparece una señal singlete a $\delta -77.3 \text{ ppm}$ que corresponde al grupo CF_3 del ligando triflato.

Por otro lado, también es destacable en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **12** la aparición de una señal a $\delta 30.6 \text{ ppm}$, correspondiente al fosfano libre. En todo caso, esta señal tiene mucha menor intensidad y no impide la caracterización mediante esta técnica de espectroscopía de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Para ambos compuestos, los espectros de HMBC- ^1H - ^{31}P han sido útiles para justificar las estructuras.

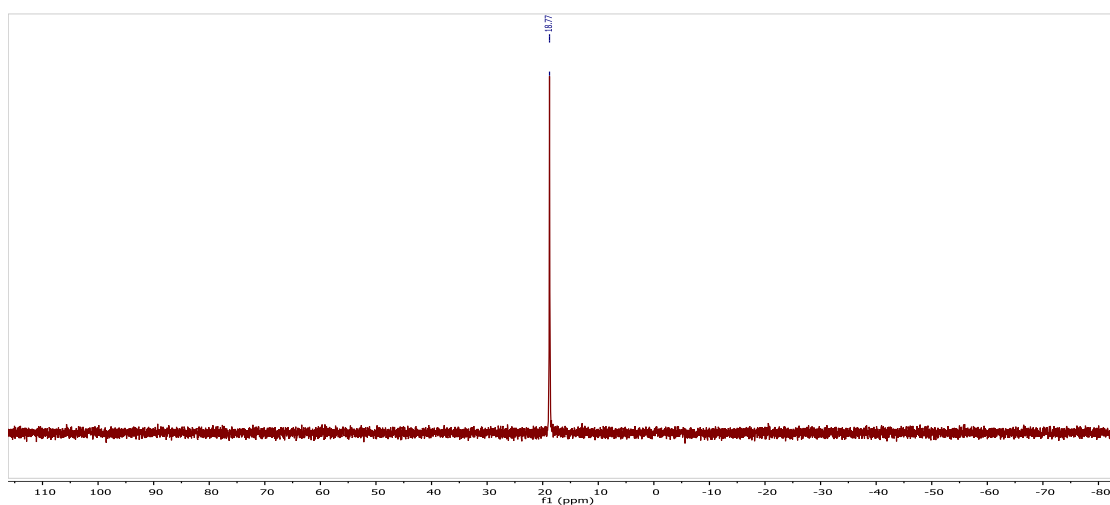


Figura 10. Espectro de RMN de ^{31}P del complejo **11** en CD_2Cl_2 .

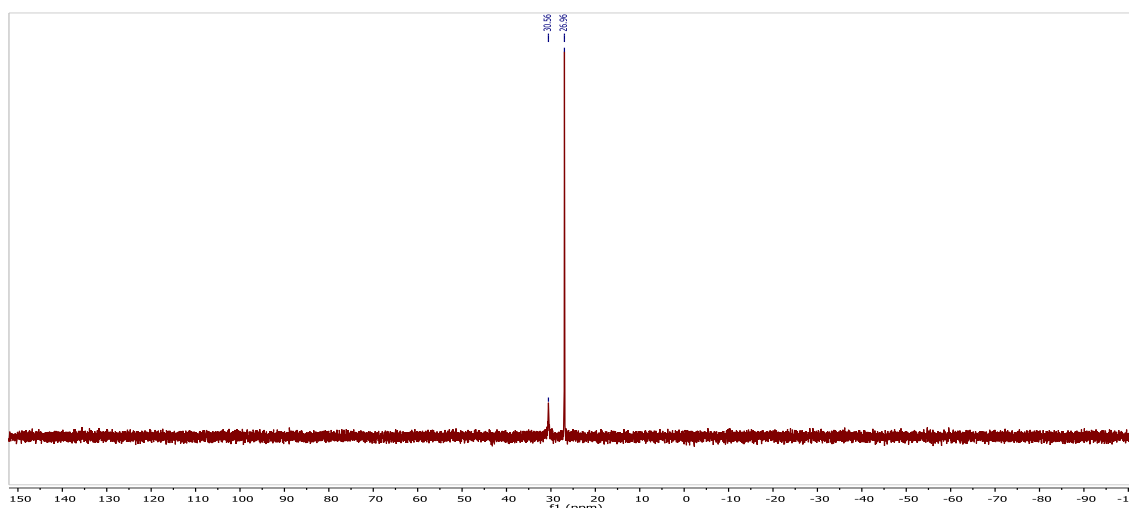
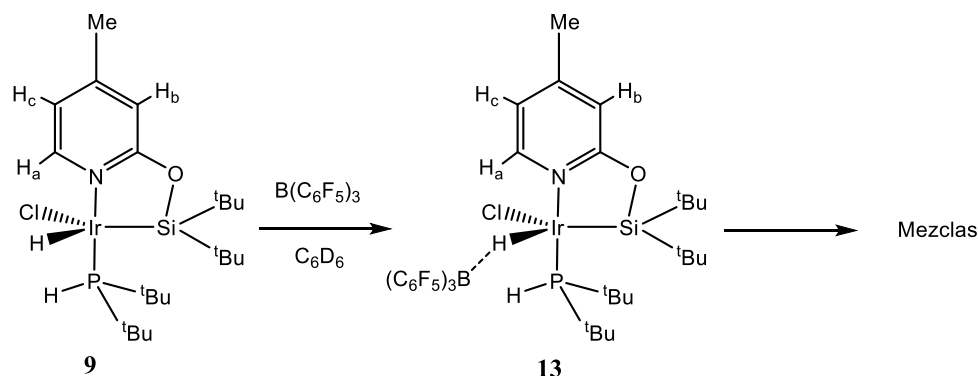


Figura 11. Espectro de RMN de ^{31}P del complejo **12** en C_6D_6 .

III.2.2 Reactividad de **10** con $B(C_6F_5)_3$

La reacción de **10** con el ácido de Lewis $B(C_6F_5)_3$ en C_6D_6 ha sido estudiada mediante espectroscopia de RMN de 1H (Esquema 8).



Esquema 8. Estudio de la reacción de **10** con $B(C_6F_5)_3$.

El espectro de RMN de 1H de la reacción de **10** con un equivalente de $B(C_6F_5)_3$ en C_6D_6 muestra junto con las señales de **10** las resonancias correspondientes a una mezcla de nuevos complejos. El hecho de que quedase producto de partida sin reaccionar nos motivó a realizar la reacción con dos equivalentes de $B(C_6F_5)_3$. En ese caso se observa la formación inmediata de una nueva especie. En esta nueva especie, la señal del protón P–H a δ 4.98 ppm prácticamente no varía (Figura 12), es decir, el boro no ha atacado a dicho ligando. La señal del hidruro Ir–H es la que más cambia, de hecho pasa de ser un doblete de dobletes a δ –23.82 ppm ($^2J_{H-P} = 16.1$ Hz; $^3J_{H-H} = 2.8$ Hz; en **10**) a un doblete ancho a δ –23.93 ppm ($^2J_{H-P} = 15.4$ Hz), con lo cual podemos llegar a la conclusión de que el Ir–H interacciona con el borano. Estos datos, juntos los espectros de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y $^{29}Si\{^1H\}$ nos han llevado a proponer la formación de la especie intermedia $[Ir(Cl)\{H-B(C_6F_5)_3\}(\kappa^2-NSi^tBu_2)(PH(t-Bu)_2)]$ (**13**) (Esquema 9).

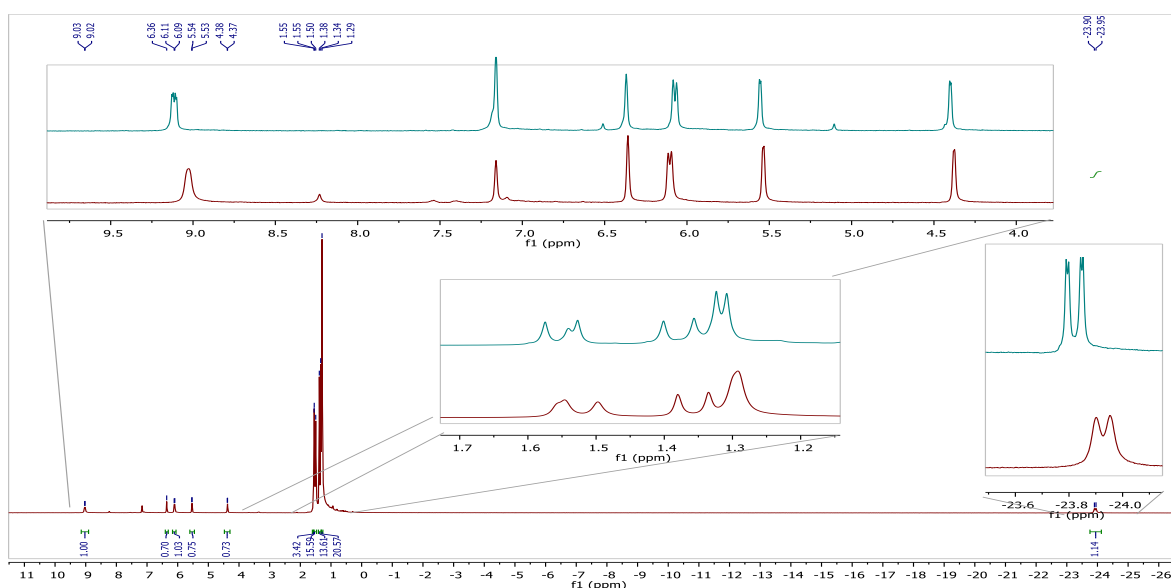


Figura 12. Comparación de los espectros de RMN de 1H de **10** (superior línea azul) con **13** (inferior línea roja).

El compuesto **13** no es estable y evoluciona lentamente, tras 4 horas de reacción (Figura 13, línea verde), se observa la aparición de nuevas señales, con una intensidad muy baja, junto a las correspondientes a **13**. Llama la atención, una señal en la zona de los hidruros, concretamente un doblete a δ -16.60 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 27.3$ Hz).

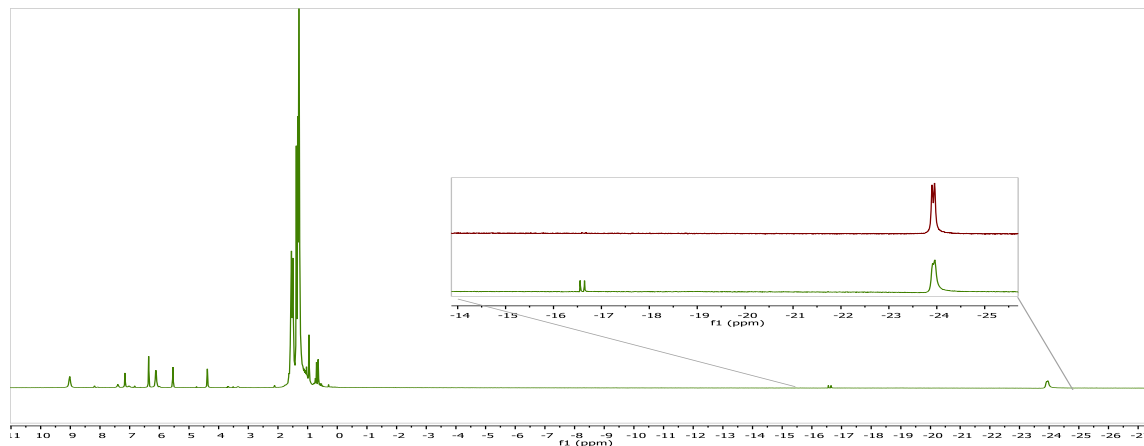


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H de la reacción a las 4 horas.

La transformación de **13** es lenta, de hecho, tras 24 horas solamente tenemos un 20% del nuevo producto (Figura 14). Es destacable que, a diferencia de los observado en **13**, los picos del nuevo doblete son muy estrechos y están bien definidos y no su anchura no cambian cuando se realiza el espectro de RMN de $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$. Esto indica que el átomo de boro no está unido al H del H–Ir, pues como ya se ha podido observar anteriormente (Figuras 12 y 13), las señales influenciadas por este boro se ensanchan.

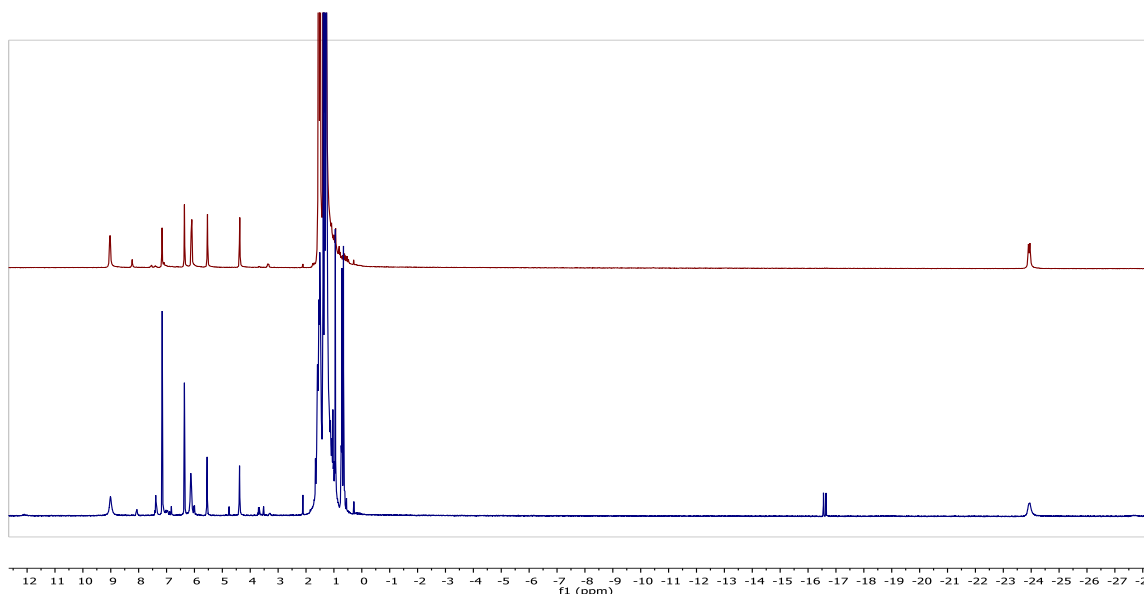


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H de la reacción a las 24 horas comparado con $t = 0$ h.

Tras 120 horas, en el espectro de RMN de ^1H (Figura 15) se puede observar cómo aparecen varias señales anchas en la zona de Ir-H, lo que indica que **13** se descompone lentamente en para dar lugar a una mezcla de productos.

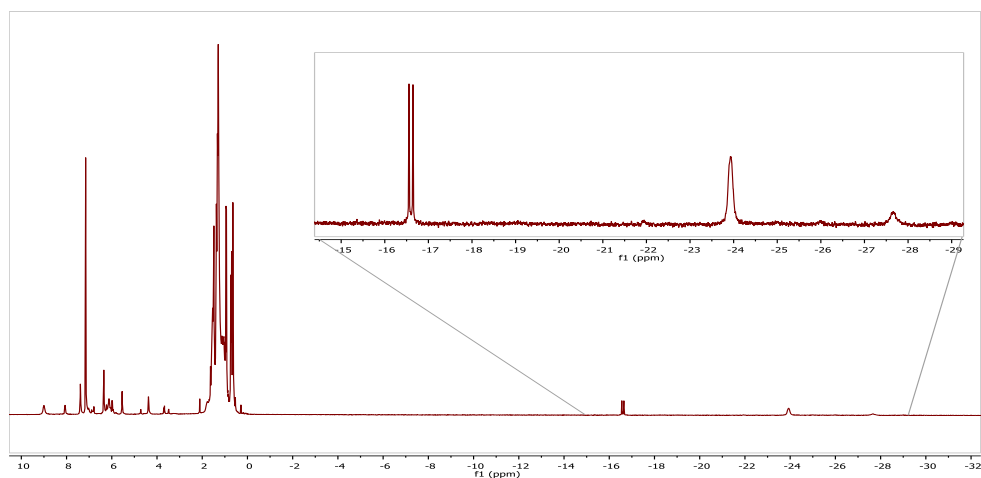


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H de la reacción a las 120 horas

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 Consideraciones generales

Todos los experimentos y manipulaciones fueron llevados a cabo bajo rigurosas condiciones de exclusión del aire y humedad utilizando para ello técnicas de Schlenk en líneas de vacío / argón y cajas secas MBraun cuando estas fueron necesarias. Los disolventes fueron secados y destilados mediante procedimientos habituales y recogidos bajo atmósfera de Argón o en su caso fueron purificados mediante un sistema de purificación de disolventes.

Los espectros de RMN fueron realizados en cualquiera de los siguientes instrumentos: Bruker ARX 300 MHz, Bruker Avance 300 MHz o Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos, expresados en ppm, fueron referenciados con respecto a picos residuales del disolvente deuterado. Los espectros descritos se muestran en el Anexo

IV.2 Síntesis y datos de caracterización de los compuestos

Síntesis del precursor del ligando: 4-metilpiridin-2-iloxi-diterc-butilsilano (8)

Sobre una disolución en THF (10 mL) de una mezcla 2-hidroxi-4-metilpiridina (Pm: 109.13 g/mol, 0.50 g, 4.59 mmol) e imidazol (Pm: 68.08 g/mol, 0.40 g, 5.83 mmol), se añade una disolución de diterc-butilclorosilano (Pm: 178.77 g/mol, 0.90 mL, 4.45 mmol) en THF (10 mL). La mezcla resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas para dar lugar a la formación de una disolución de color marrón oscuro. Tras lo cual, el disolvente se elimina por evaporación a vacío para dar lugar a un residuo aceitoso del que se extrae el producto con pentano (3 x 5 mL). Las fracciones de pentano se unen en un Schlenk y el disolvente se elimina a vacío para dar lugar a un aceite de color amarillento que ha sido caracterizado mediante RMN de protón como el compuesto 4-metilpiridina-2-iloxi-diterc-butilsilano ($\text{HNSi}^{\text{tBu}2}\text{-H}$; **7**) (1.09 g; 97.4%). $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.95 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$ Hz, 1H, H_a), 6.47 (s, 1H, H_b), 6.31 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5.1$ Hz, 1H, H_c), 4.93 (s, 1H, Si-H), 1.82 (s, 3H, py- CH_3), 1.18 (s, 18H, Si- ^iBu).

*Síntesis del compuesto $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{coe})]$ (**7**)*

Sobre una disolución de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ (Pm: 896.13 g/mol, 0.89 g, 0.99 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL) a 273 K se añaden gota a gota y bajo atmosfera de argón 0.50 mL de **8** (Pm: 251.45 g/mol; 1.99 mmol). Tras la adicción, la mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, para dar lugar a una disolución de color amarillo. El disolvente se elimina a vacío dando lugar a un residuo marrón. Dicho residuo se lava con pentano a 195 K (5 x 5 mL) para eliminar el *coe*. El residuo se seca a vacío dando lugar a un polvo de color amarillo, que ha sido caracterizado como el compuesto **7**. Rendimiento: 0.74 g (63.4%). $^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz, 1H, H_a), 6.71 (s, H_b), 6.67 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$ Hz 1H, H_c), 4.79–4.68 (m, 1H, CH-*coe*), 2.46–2.32 (m, 1H, CH-*coe*), 2.24 (s, 3H, py- CH_3), 2.20–2.00 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.61–1.39 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.03 (s, 9H, Si- ^iBu), 0.92 (s, 9H, Si- ^iBu), -20.75 (s, 1H, Ir-H).

Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PPh}_2)]$ (9**)**

Sobre una disolución de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{coe})]$ (**7**) (0.10 g; 0.17 mmol) en tolueno (7.5 mL) se añade lentamente y a temperatura ambiente una disolución de PPh_2 (36 μL ; 0.21 mmol) en tolueno (7.5 mL). La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas para dar lugar a una disolución de color amarillo. El disolvente se elimina a vacío dando lugar a un residuo aceitoso de color amarillo oscuro. Dicho residuo se lava con pentano a 195 K (3 x 8 mL) para eliminar el *coe*. El residuo resultante se seca a vacío, dando lugar a un polvo de color amarillo (0.060 g, 48.0%), que ha sido caracterizado como el complejo **9**. **^1H RMN** (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.83 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 3.1$ Hz, 1H, H_a), 8.26 (dd, $^3J_{\text{P-H}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 2H, $\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-H}}$), 7.95 (dd, $^3J_{\text{P-H}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 2H, $\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-H}}$), 7.11–6.86 (m, 6H, $\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-H}}$), 7.31 (dd, $^1J_{\text{H-P}} = 190$ Hz; $^3J_{\text{H-H}} = 3.0$ Hz, 1H, P-H), 6.37 (s, 1H, H_b), 6.02 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.2$ Hz, 1H, H_c), 1.55 (s, 3H, py- CH_3), 1.29 (s, 9H, Si- ^tBu), 1.14 (s, 9H, Si- ^tBu), -22.94 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 18.9$ Hz; $^3J_{\text{H-H}} = 2.9$ Hz, 1H, Ir-H). **^{13}C RMN $\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 147.3 (C- H_a , py), 134.8 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 9.2$ Hz, $\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_5)}$ PPh_2), 133.9 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 10.5$ Hz, $\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_5)}$ PPh_2), 128.8 (m, C $\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_5)}$ PPh_2), 117.7 (C- H_c , py), 111.1 (C- H_b , py), 29.6 (s, CH_3 , Si- ^tBu), 29.5 (s, CH_3 , Si- ^tBu), , 20.6 (s, CH_3 -py). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ plus ^1H - ^{29}Si HMBC RMN**: δ 49.0. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN** (121 MHz, C_6D_6): δ 24.4.

Síntesis del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{P}(\text{H}(t\text{-Bu})_2)]$ (10**)**

Sobre una disolución de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{coe})]$ (**7**) (0.20 g, 0.34 mmol) en tolueno (7.5 mL) se añade lentamente y a temperatura ambiente una disolución de *diterc*-butilfosfano (90 μL ; 0.48 mmol) en tolueno (7.5 mL). La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas para dar lugar a una disolución de color amarillo. El disolvente se elimina a vacío, dando lugar a un residuo aceitoso. Dicho residuo se lava con pentano a 195 K (3 x 10 mL) para eliminar el *coe* libre. El residuo se seca a vacío dando lugar a un polvo de color amarillo, que ha sido caracterizado como el compuesto **10**. Rendimiento: 0,185 g (87%). **^1H RMN** (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 9.12 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.5$ Hz, 1H, H_a), 6.37 (s, 1H, H_b), 6.07 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz, 1H, H_c), 5.00 (dd, $^1J_{\text{H-P}} = 350$ Hz; $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 1H, H-P), 1.57 (s, 3H, py- CH_3), 1.55 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 14.3$ Hz, 9H, P- ^tBu), 1.38 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 13.4$ Hz, 9H, P- ^tBu): 1,32 (s, 9H, Si- ^tBu), 1,31 (s, 9H, Si- ^tBu), -23.82 (dd, $^2J_{\text{H-P}} = 16.1$ Hz; $^3J_{\text{H-H}} = 2.8$ Hz, 1H, Ir-H). **^{13}C RMN $\{^1\text{H}\}$ -APT** (75 MHz, CD_2Cl_2): δ 167.0 ($\text{C}_{\text{ipso-py}}$), 152.0 ($\text{C}_{\text{ipso-py}}$), 147.0 (C- H_a , py), 117.5 (C- H_c , py), 110.7 (C- H_b , py), 35.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 30.5$ Hz, C_{quat} , P ^tBu), 33.1 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 25.6$ Hz, C_{quat} , P ^tBu), 32.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.2$ Hz, CH_3 , P ^tBu), 32.3 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 3.1$ Hz, C_{quat} , P ^tBu), 31.0 (s, CH_3 , Si- ^tBu), 29.6 (s, CH_3 , Si- ^tBu), 26.0 (s, C_{quat} , Si- ^tBu), 24.4 (s, C_{quat} , Si- ^tBu), 20.5 (s, CH_3 -py). **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ plus ^1H - ^{29}Si HMBC RMN**: δ 43.8. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN** (121 MHz, C_6D_6): δ 26.1.

Reacción de 4 con AgPF₆ para dar lugar a [Ir(H)(κ²-NSi^tBu₂)(NCCH₃)₂(PH(*t*-Bu)₂)] [PF₆] (11)

Sobre una disolución de [Ir(Cl)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(PH(*t*-Bu)₂)] (**10**) (0.10 g; 0.14 mmol) en acetonitrilo (5.0 mL) se añade lentamente, en ausencia de luz y a temperatura ambiente, una disolución de hexafluorofosfato de plata (0.04 g, 0.15 mmol) en acetonitrilo (5.0 mL). La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas para dar lugar a una disolución marrón. Se filtra la disolución del AgCl sólido formado. El disolvente se elimina a vacío en la línea dando lugar a un residuo aceitoso. Dicho residuo se lava con hexano a 195 K (3 x 10 mL) y se seca a vacío dando lugar a un polvo de color amarillo, que ha sido caracterizado como el compuesto **11**. Rendimiento: 0.105 g (88.6%). ¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 8.30 (dd, *J* = 6.3, 2.9 Hz, 1H, H_a), 6.91 (d, *J* = 6.3 Hz, 1H, H_c), 6.80 (s, 1H, H_b), 5.15 (dd, *J* = 362.9, 1.7 Hz 1H, H-P), 2.36 (s, 3H, py-CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃-CN), 1.50 (d, ³*J*_{P-H} = 14.1 Hz, 9H, P-^tBu), 1.45 (d, ³*J*_{P-H} = 13.7 Hz, 9H, P-^tBu), 1.14 (s, 9H, ^tBu), 0.98 (s, 9H, ^tBu), -21.29 (d, *J* = 18.4 Hz, 1H, Ir-H). ¹H RMN (CD₃CN) δ 8.33 (dd, *J* = 6.5, 3.1 Hz, 1H, H_a), 6.84 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H, H_c), 6.81 (s, 1H, H_b), 5.24 (d, *J* = 365 Hz, 1H, H-P), 2.36 (s, 3H, py-CH₃), 1.42 (d, ³*J*_{P-H} = 14.1 Hz, 9H, P-^tBu), 1.41 (d, ³*J*_{P-H} = 13.7 Hz, 9H, P-^tBu), 1.12 (s, 9H, ^tBu), 0.98 (s, 9H, ^tBu), -21.77 (d, *J* = 18.8 Hz, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H} RMN-APT (75 MHz, CD₂Cl₂): δ 167.2 (C_{ipso}-py), 154.1 (C_{ipso}-py), 147.2 (C-H_a-py), 119.6 (C-H_c-py), 112.0 (C-H_b-py), 35.0 (d, ¹*J*_{C-P} = 30.8 Hz, C_{quat}, P^tBu), 33.3 (d, ¹*J*_{C-P} = 25.5 Hz, C_{quat}, P^tBu), 33.1 (d, ²*J*_{C-P} = 2.6 Hz, CH₃, P^tBu), 31.0 (d, ²*J*_{C-P} = 3.7 Hz, CH₃, P^tBu), 30.2 (s, CH₃, Si-^tBu), 30.1 (s, CH₃, Si-^tBu), 26.1 (s, C_{quat}, Si-^tBu), 25.5 (s, C_{quat}, Si-^tBu), 21.5 (s, CH₃-py), 3.6 (s, CH₃-CN). ²⁹Si{¹H} plus ¹H-²⁹Si HMBC: δ 45.0. ³¹P{¹H} plus ¹H-³¹P HMBC RMN (162 MHz, CD₂Cl₂): δ 18.7 (s, PH^tBu₂), -144.40 (hept, ¹*J*_{P-F} = 703.9 Hz, PF₆). ¹⁹F{¹H} RMN (282 MHz, CD₂Cl₂): -72.80 (d, ¹*J*_{P-H} = 700.5 Hz).

Reacción de 4 con AgCF₃SO₃ para dar lugar a [Ir(CF₃SO₃)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(PH^tBu₂)] (12)

Sobre una disolución de [Ir(Cl)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(PH(*t*-Bu)₂)] (**10**) (0.20 g, 0.34 mmol) en tolueno (8.0 mL) se añade lentamente, en ausencia de luz y a temperatura ambiente una disolución de triflato de plata (0.04 g, 0.17 mmol) en tolueno (8.0 mL). La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas para dar lugar a una disolución de color amarillo. Se filtra la disolución del precipitado (AgCl). El disolvente se elimina a vacío dando lugar a un residuo aceitoso. Dicho residuo se lava con pentano a 195 K (3 x 10 mL) y se seca a vacío dando lugar a un polvo blanquecino-amarillento, caracterizado como el compuesto **12**. (0.065g, 64.4%): ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 298K) δ 9.12 (dd, ³*J*_{H-H} = 6.2, ³*J*_{H-H} = 2.8 Hz, 1H, H_a), 6.37 (s, 1H, H_c), 6.07 (d, ³*J*_{H-H} = 6.2 Hz, 1H, H_b) 4.98 (dd, ¹*J*_{P-H} = 346.7, ³*J*_{H-H} = 3.0 Hz, 1H, H-P), 1.55 (d, ³*J*_{P-H} = 14.3 Hz, 9H, P-^tBu), 1.54 (s, 3H, py-CH₃), 1.38 (d, ³*J*_{P-H} = 13.5; 9H, P-^tBu), 1.32 (s, 9H, Si-^tBu), 1.31 (s, 9H, Si-^tBu), -23.82 (dd, ²*J*_{P-H} = 16.1 Hz, ³*J*_{H-H} = 3.0 Hz, 1H, Ir-H). ¹³C{¹H} RMN-APT (75 MHz, C₆D₆): δ 167.0 (C_{ipso}-py), 152.0 (C_{ipso}-py), 1467.0 (CH_a-py), 117.5 (CH_c-py), 110.7 (C-H_b-py), 35.2 (d, ¹*J*_{C-P} = 30.5 Hz, C_{quat}, P^tBu), 33.1 (d, ¹*J*_{C-P} = 25.5 Hz, C_{quat}, P^tBu), 32.6 (d, ²*J*_{C-P} = 2.5 Hz, CH₃, P^tBu), 31.0 (d, ²*J*_{C-P} = 3.4 Hz, CH₃, P^tBu), 29.7 (s, CH₃, Si-^tBu), 29.6 (s, CH₃, Si-^tBu), 26.0 (s, C_{quat}, Si-^tBu), 24.4 (s, C_{quat}, Si-^tBu), 20.5 (s, CH₃-py). ²⁹Si{¹H} plus ¹H-²⁹Si HMBC: δ 43.0. ³¹P{¹H} plus ¹H-³¹P HMBC RMN (162 MHz, C₆D₆): δ 27.0. ¹⁹F{¹H} RMN (282 MHz, C₆D₆): -77.7.

Reacción de 10 con $B(C_6F_5)_3$

En caja seca, el compuesto $[Ir(Cl)(H)(\kappa^2-NSi^{tBu}_2)(PH(t-Bu)_2)]$ (**10**) (0.02 g, 0.03 mmol) se añade a un tubo Young que contiene tris(pentafluorofenil)borano (0,03 g, 0,06 mmol). Posteriormente se disuelve en C_6D_6 (0.5 mL) resultando una mezcla que ha sido monitorizada por espectroscopía de RMN de 1H . Datos del compuesto **13**: 1H RMN (300 MHz, C_6D_6): δ 9.03 (d, $^3J_{H-H} = 6.2$ Hz, 1H, H_a), 6.36 (s, 1H, H_b), 6.10 (d, $^3J_{H-H} = 6.2$ Hz, 1H, H_c), 4.96 (dd, $^1J_{H-P} = 347.6$, $^3J_{H-H} = 2.9$ Hz, 1H), 1.56 (s, 3H, py- CH_3), 1.52 (d, $^3J_{H-P} = 14.3$ Hz, 9H, P- iBu), 1.36 (d, $^3J_{H-P} = 13.5$ Hz, 9H, P- iBu), 1,30 (s, 9H, Si- iBu), 1,31 (s, 9H, Si- iBu), -23.93 (d, $^2J_{H-P} = 16.1$ Hz, 1H). $^{29}Si\{^1H\}$ *plus* 1H - ^{29}Si HMBC: δ 20.5. ^{31}P RMN (121 MHz, C_6D_6): δ 27.0.

V. CONCLUSIONES

La reacción del complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\text{Cl})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{coe})]$ (**7**) con fosfanos secundarios, PHR_2 , es una metodología apropiada para preparar especies del tipo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PHR}_2)]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, **9**; $t\text{-Bu}$, **10**). La naturaleza del sustituyente R influye en la solubilidad de dichos complejos, siendo **10** menos soluble en pentano y hexano que **9**. Los complejos **9** y **10** han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN. Además, en el caso del complejo **10** ha sido posible la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X.

Se ha estudiado la reactividad de **10** con las sales de plata AgPF_6 y AgCF_3SO_3 . Estas reacciones permiten obtener cuantitativamente los complejos $[\text{Ir}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) y $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)]$ (**12**). Estos complejos han sido caracterizados mediante espectroscopia de RMN. La presencia del enlace P-H en ambos compuestos implica que en estas condiciones no se produce su activación.

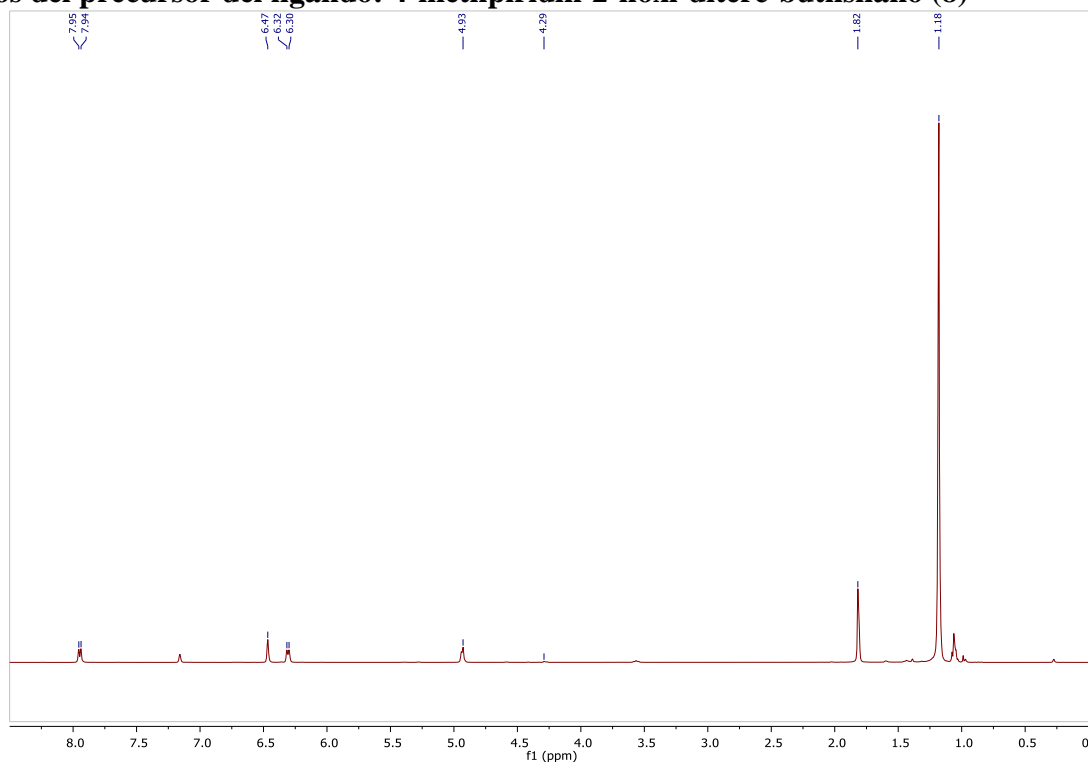
Los estudios de la reacción de **10** con $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ mediante espectroscopia de RMN demuestran que se trata de un proceso complejo, si bien, se ha demostrado que comienza con la interacción entre el enlace Ir-H y el ácido de Lewis $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, para dar lugar a una única especie que en las condiciones de reacción no es estable y evoluciona.

Estos resultados son bastante prometedores y nos animan a continuar en esta línea de investigación para encontrar las condiciones idóneas para la activación del enlace P-H, activación que es necesaria para la posterior aplicación de estos complejos de iridio(III) como catalizadores para la funcionalización de enlaces P-H en fosfanos secundarios.

En cuanto a los objetivos académicos, todos ellos han sido alcanzados satisfactoriamente y puedo decir que ahora dispongo de las competencias requeridas para abordar la síntesis y caracterización de sustancias químicas tanto en condiciones normales como en atmosfera inerte, además de la capacidad de elaborar una Memoria de investigación.

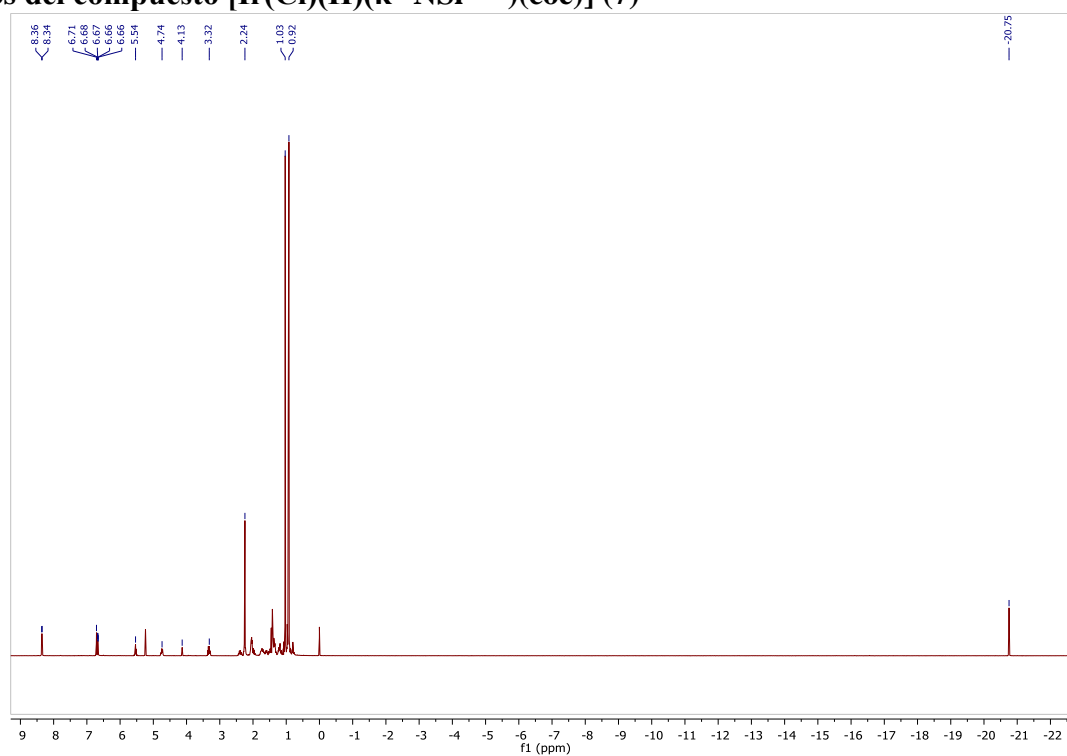
VI. ANEXOS

Datos del precursor del ligando: 4-metilpiridin-2-iloxi-diterc-butilsilano (8)



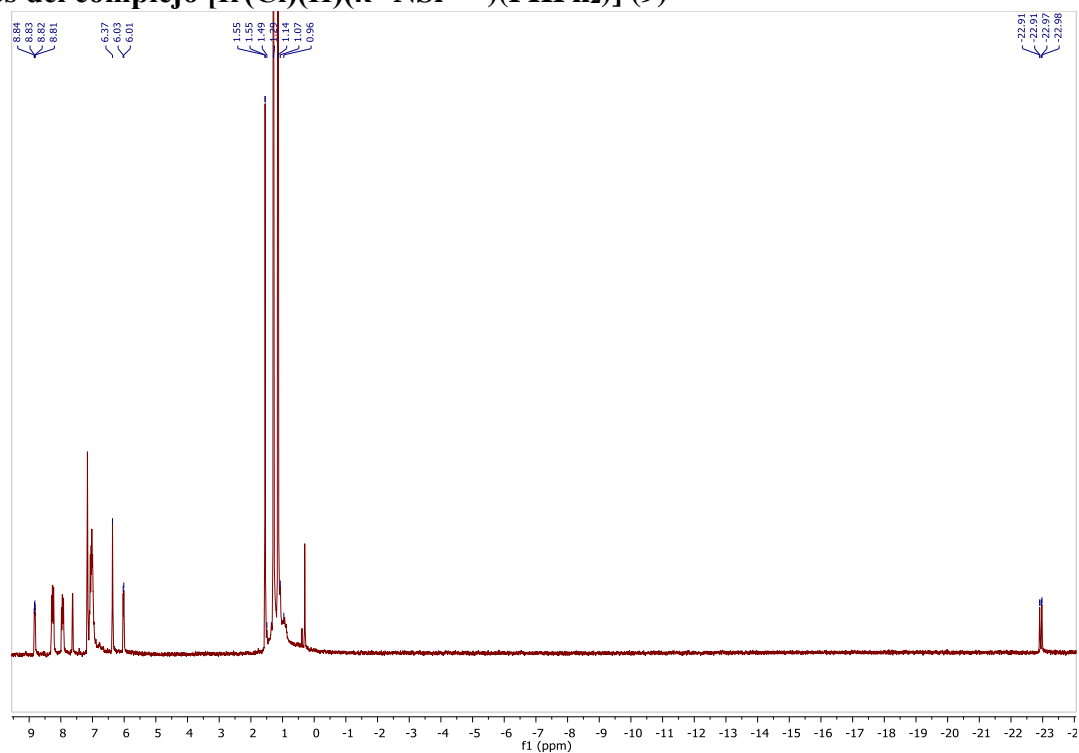
Espectro de ¹H RMN de 4-metilpiridin-2-iloxi-diterc-butilsilano (8) en C₆D₆.

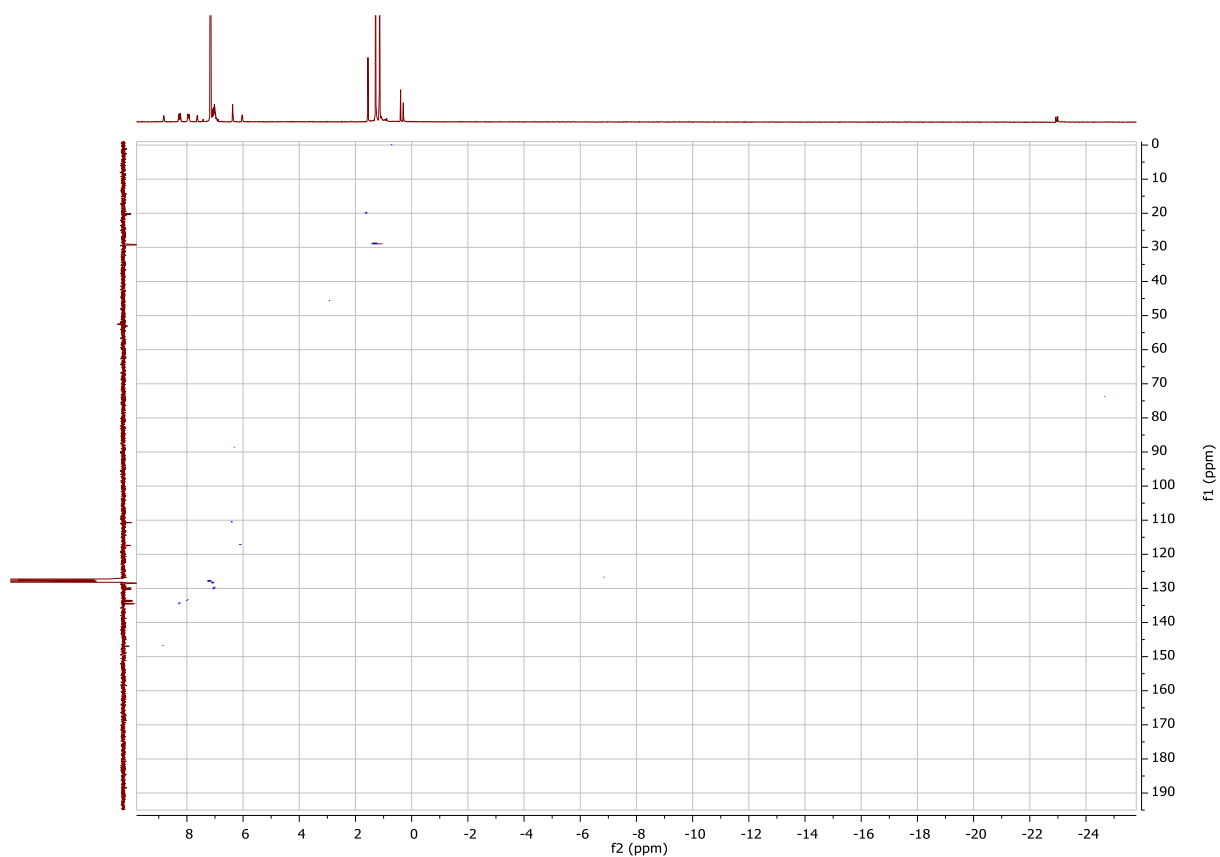
Datos del compuesto [Ir(Cl)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(coe)] (7)



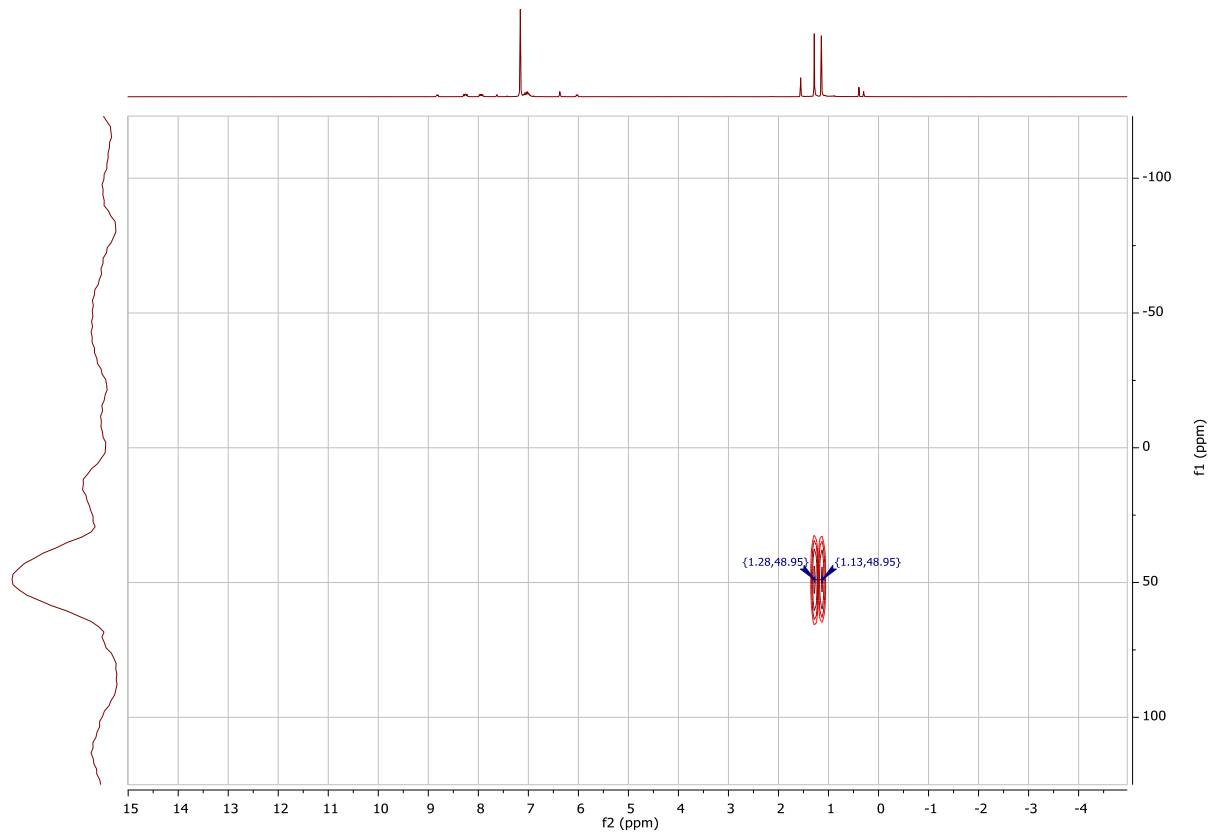
Espectro de ¹H RMN de [Ir(Cl)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(coe)] (7) en CD₂Cl₂.

Datos del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PPh}_2)]$ (9**)**

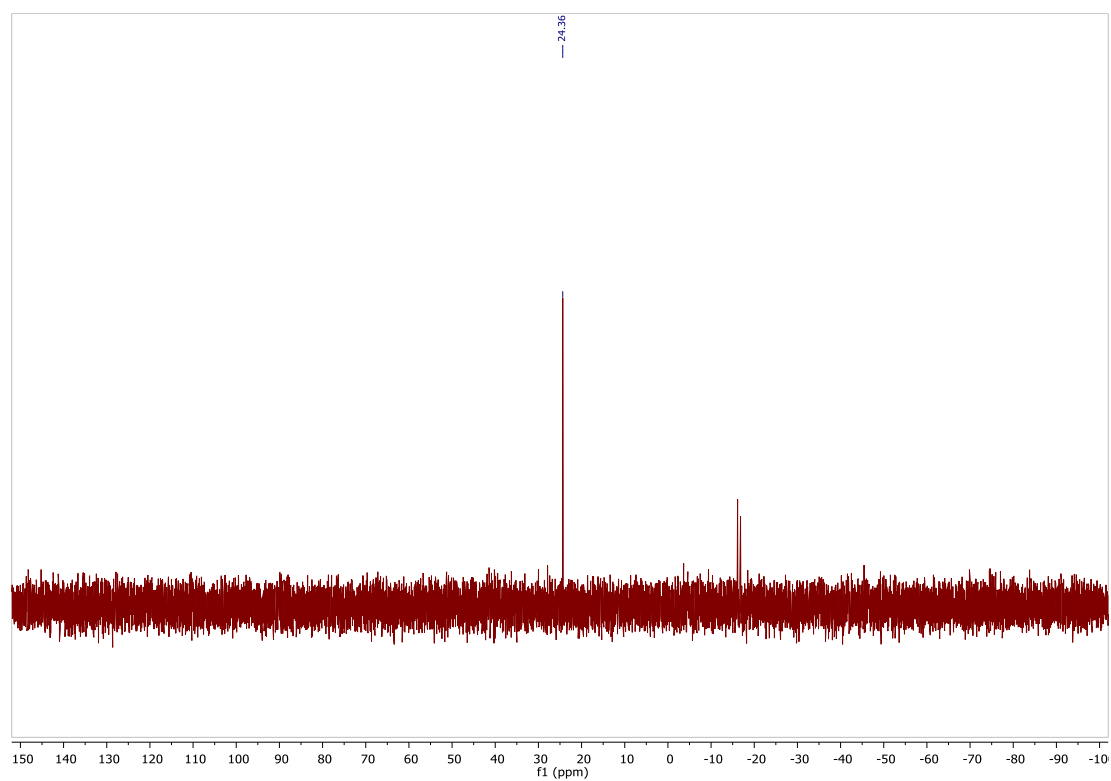




Espectro de ^1H - ^{13}C HSQC RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}_2})(\text{PPh}_2)]$ (**9**)

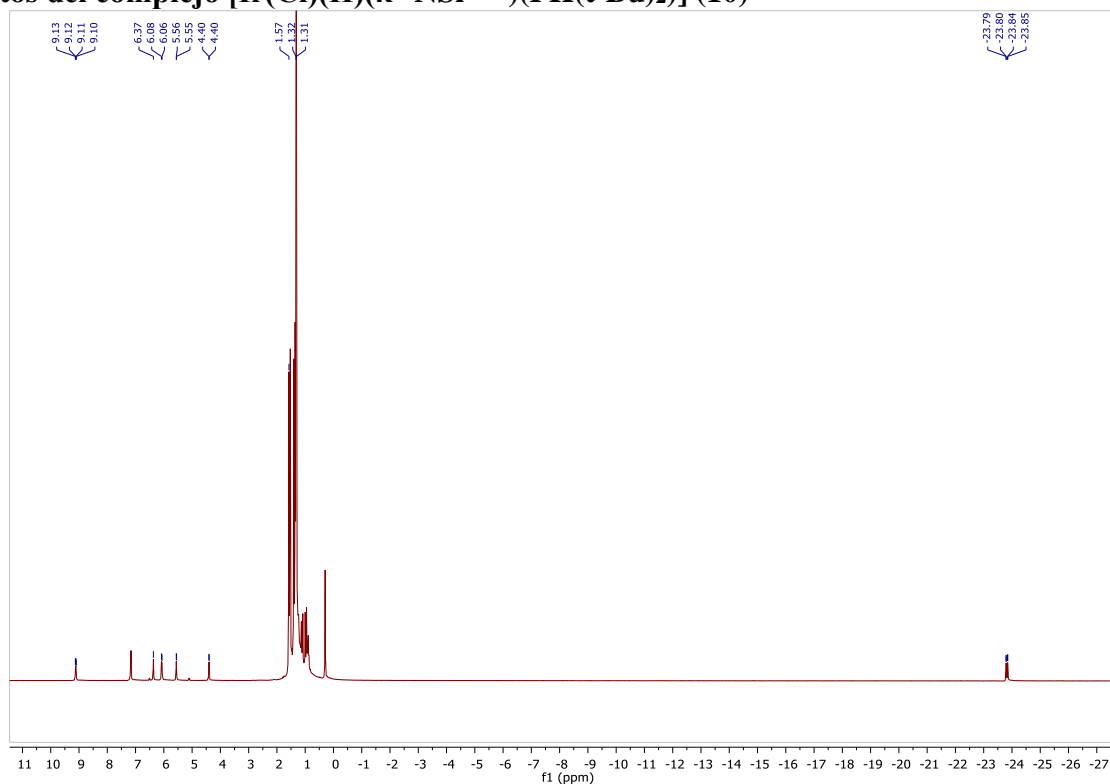


Espectro de ^1H - ^{29}Si HMBC RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}_2})(\text{PPh}_2)]$ (**9**)

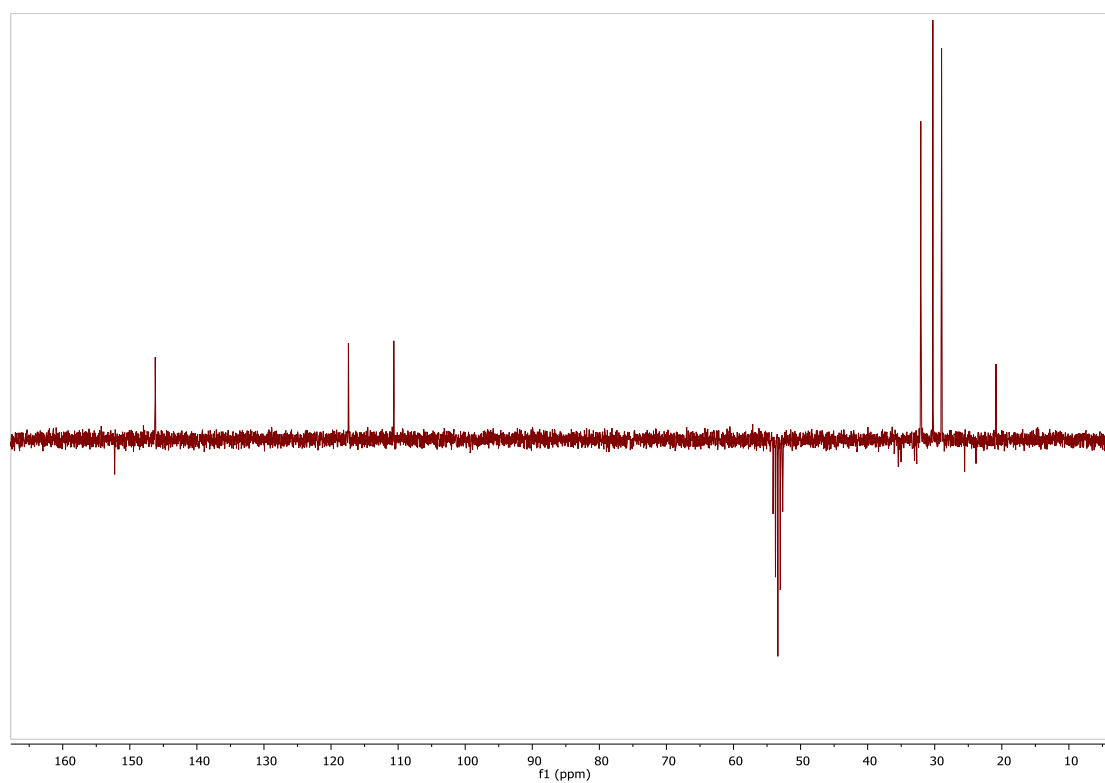


Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**9**) en C_6D_6 .

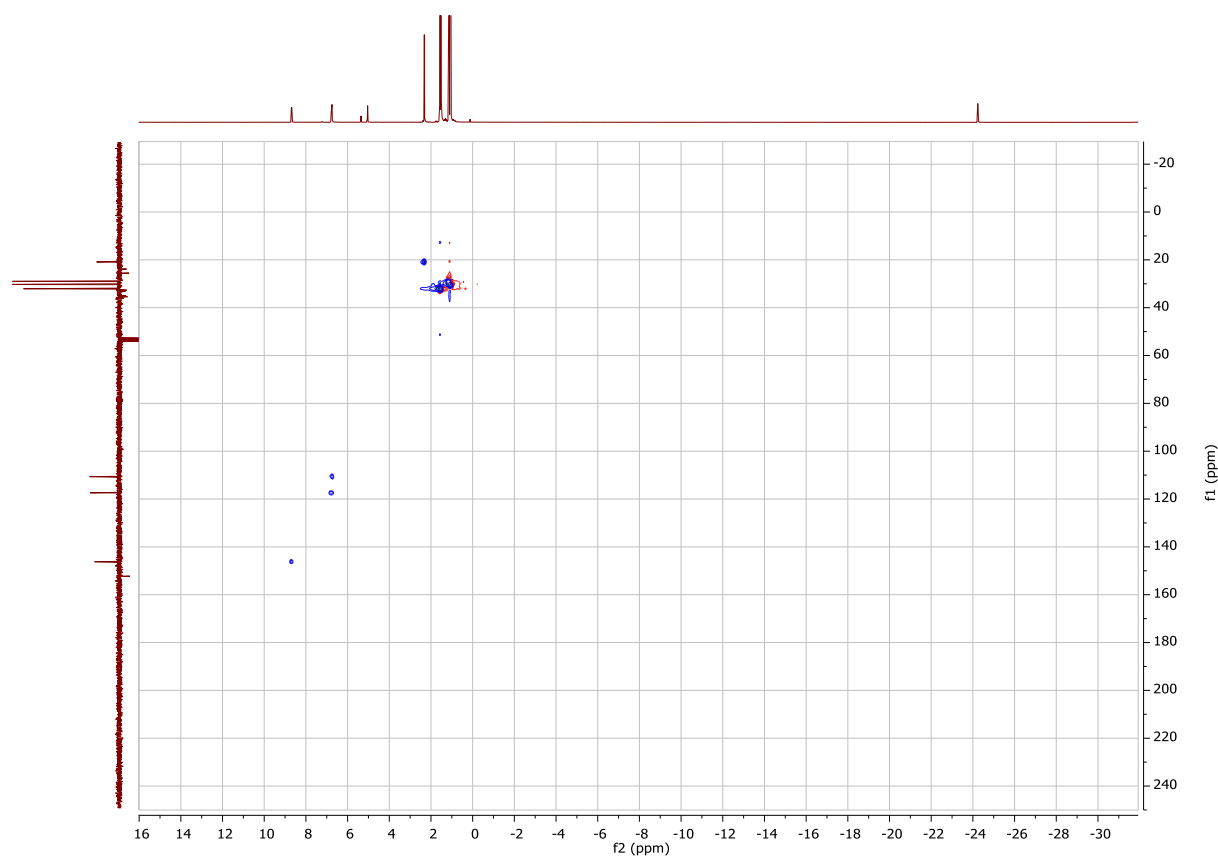
Datos del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{P}(\text{t-Bu})_2)]$ (**10**)



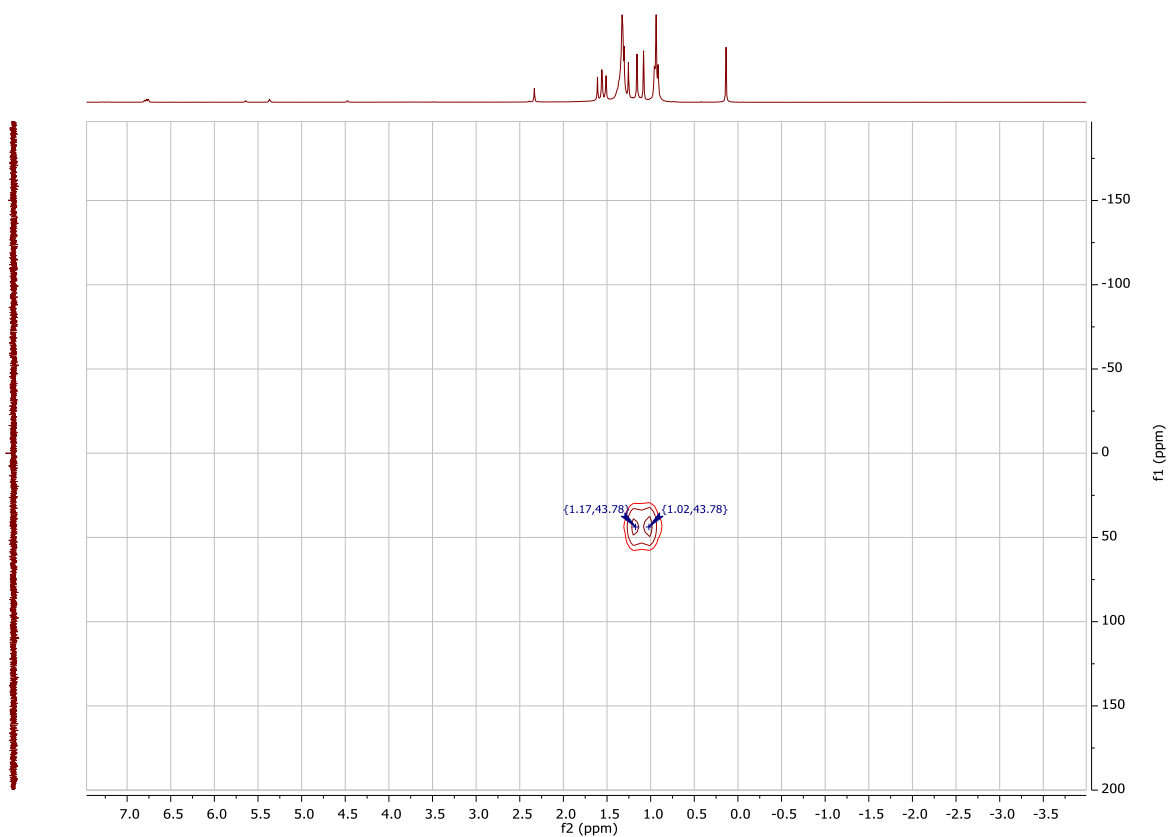
Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{P}(\text{t-Bu})_2)]$ (**10**) en CD_2Cl_2 .



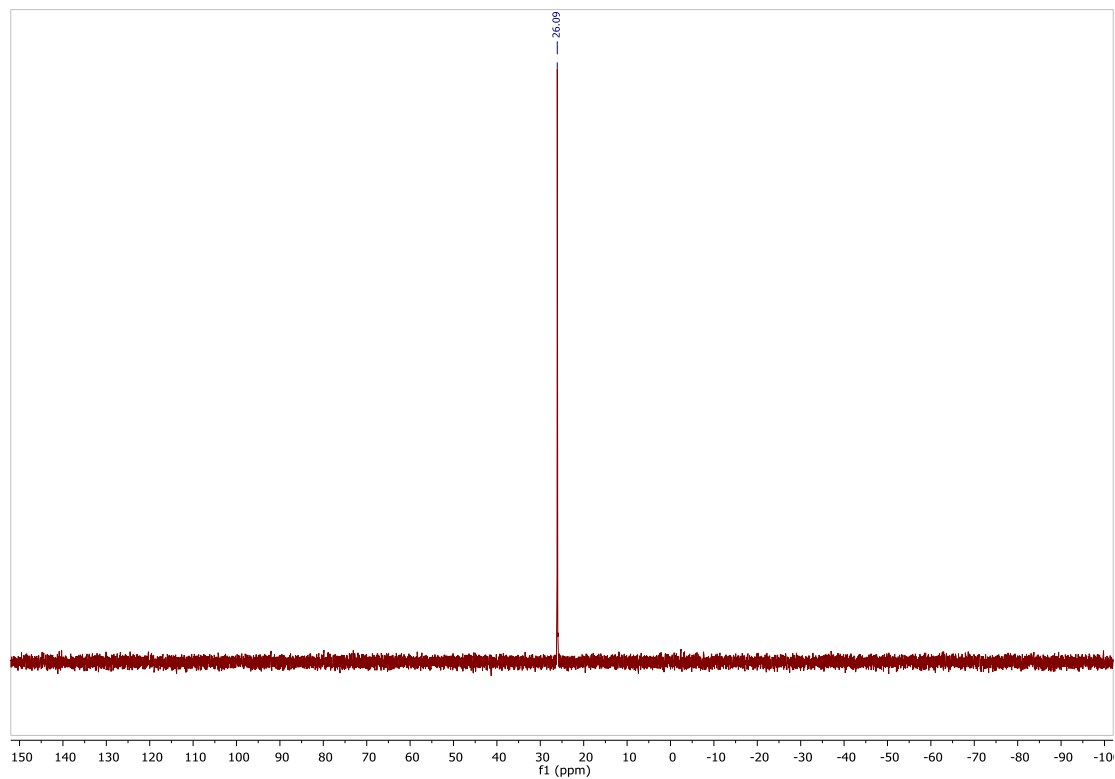
Espectro de ^{13}C RMN $\{^1\text{H}\}$ -APT de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (**10**) en CD_2Cl_2 .



Espectro de ^1H - ^{13}C HSQC RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (**10**)

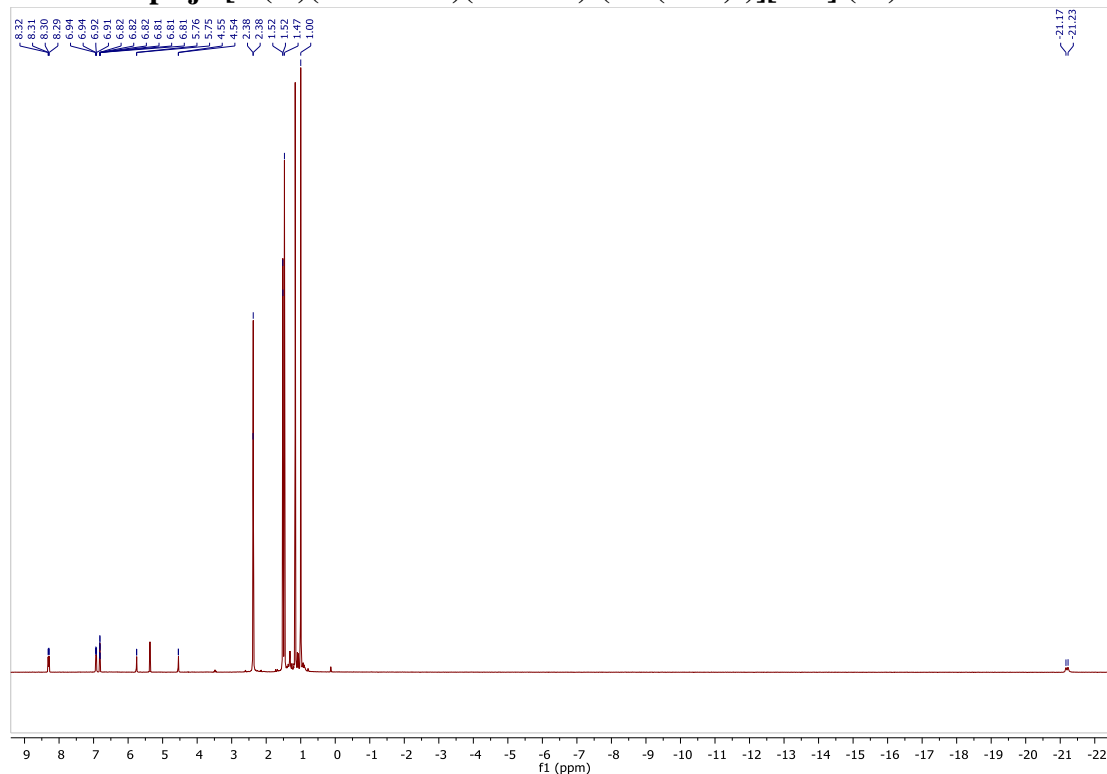


Espectro de ^1H - ^{29}Si HMBC RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (**10**)

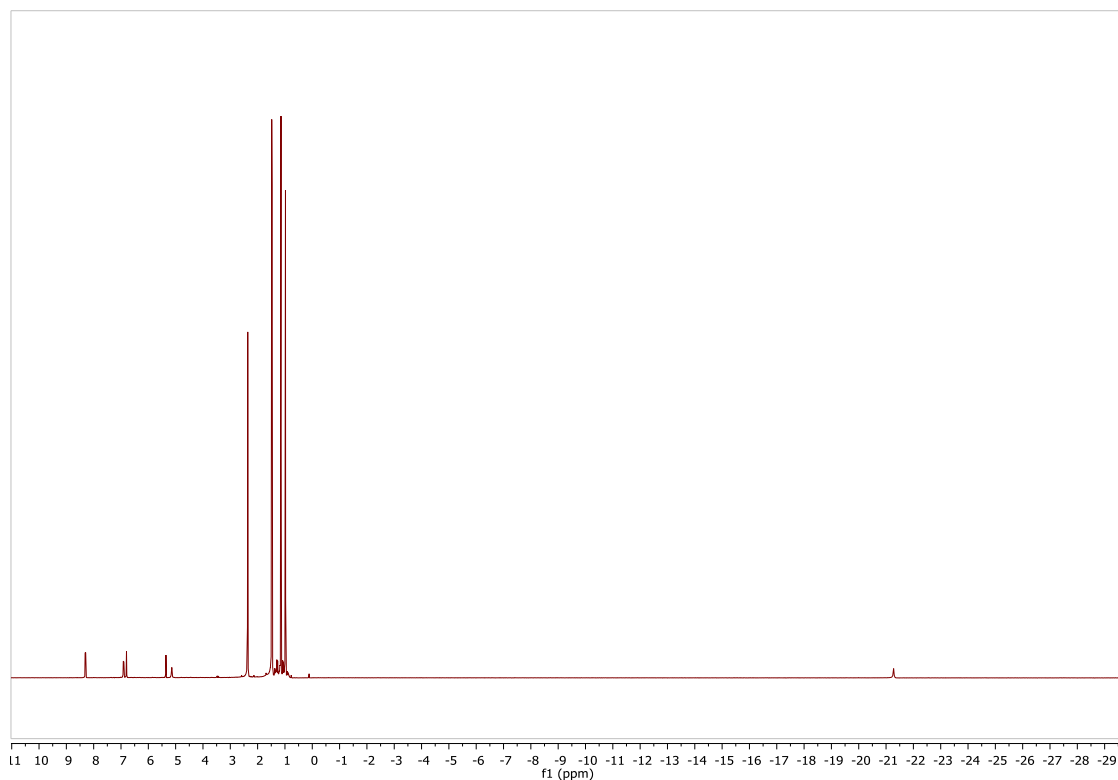


Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (**10**) en C_6D_6 .

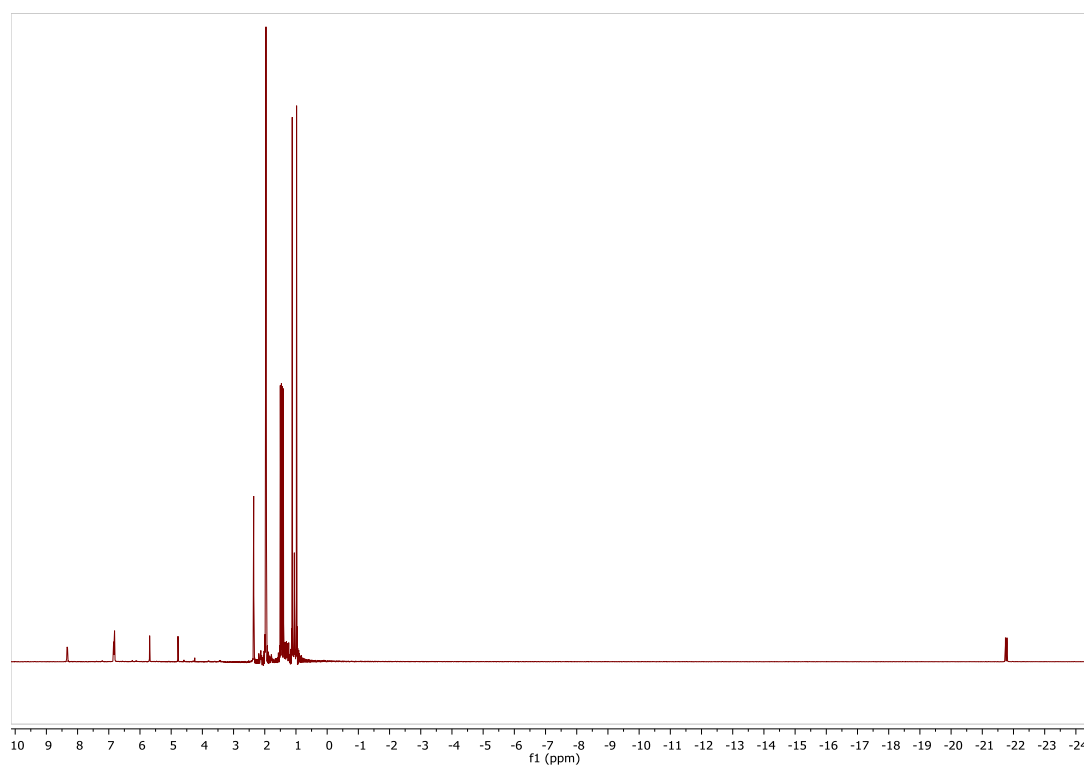
Datos del complejo $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (11**)**



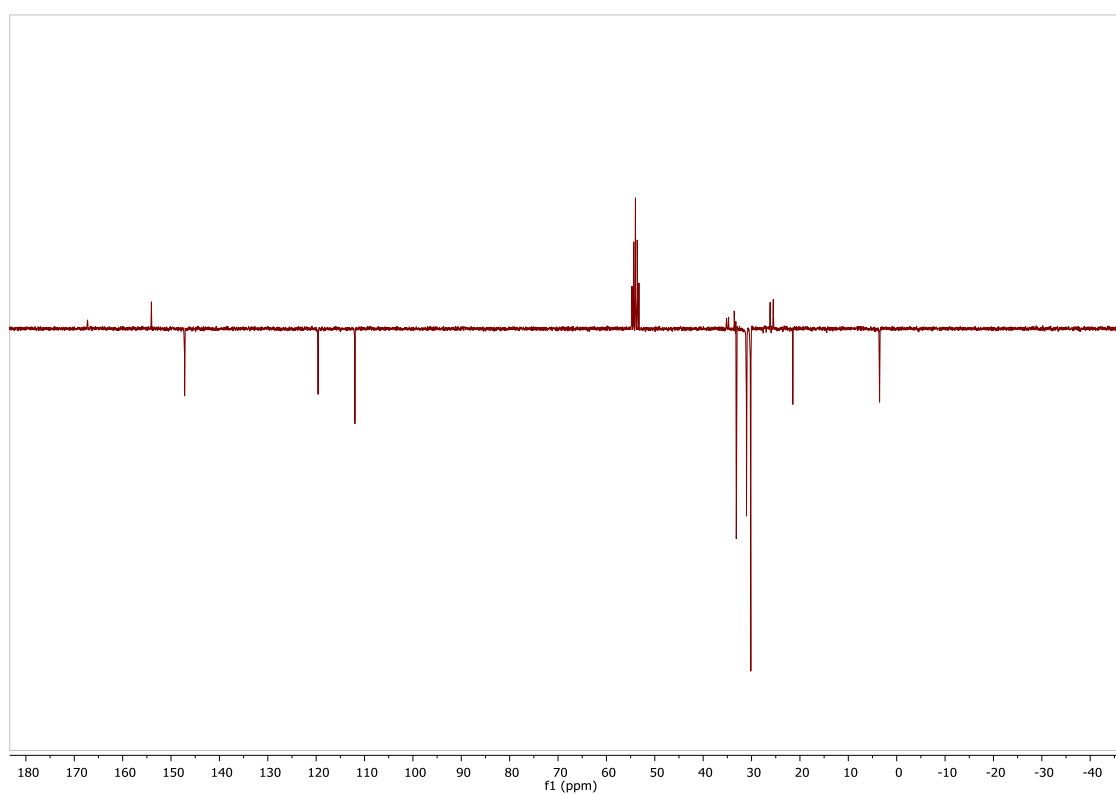
Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) en CD_2Cl_2 .



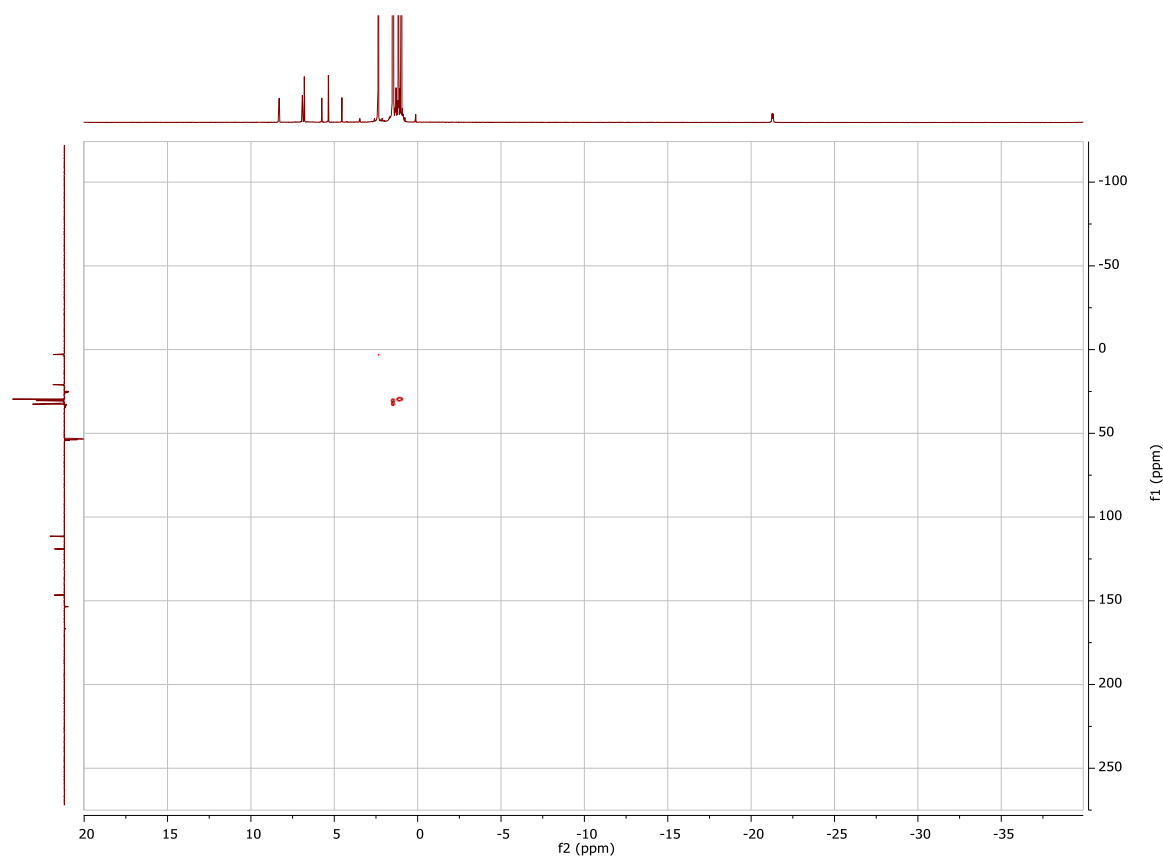
Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(t\text{-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) en CD_2Cl_2 .



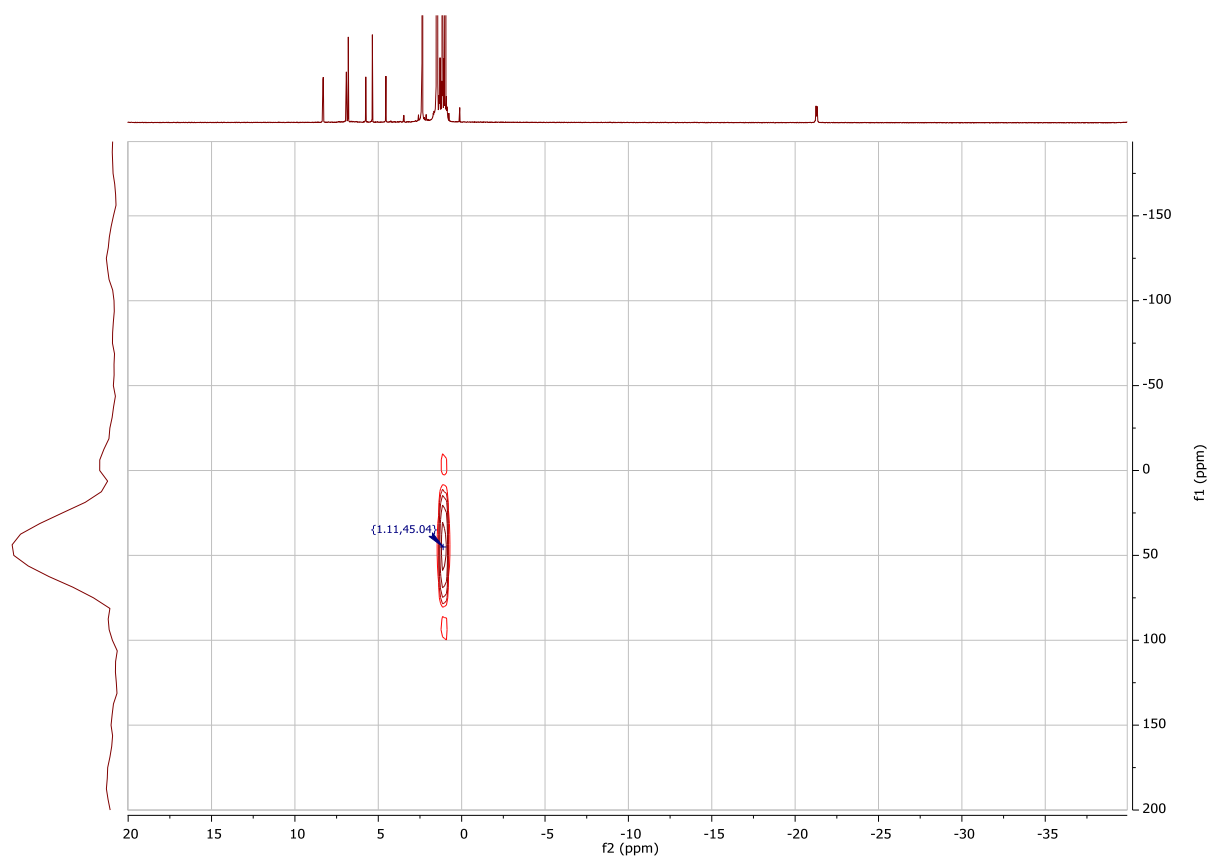
Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) en CD_3CN .



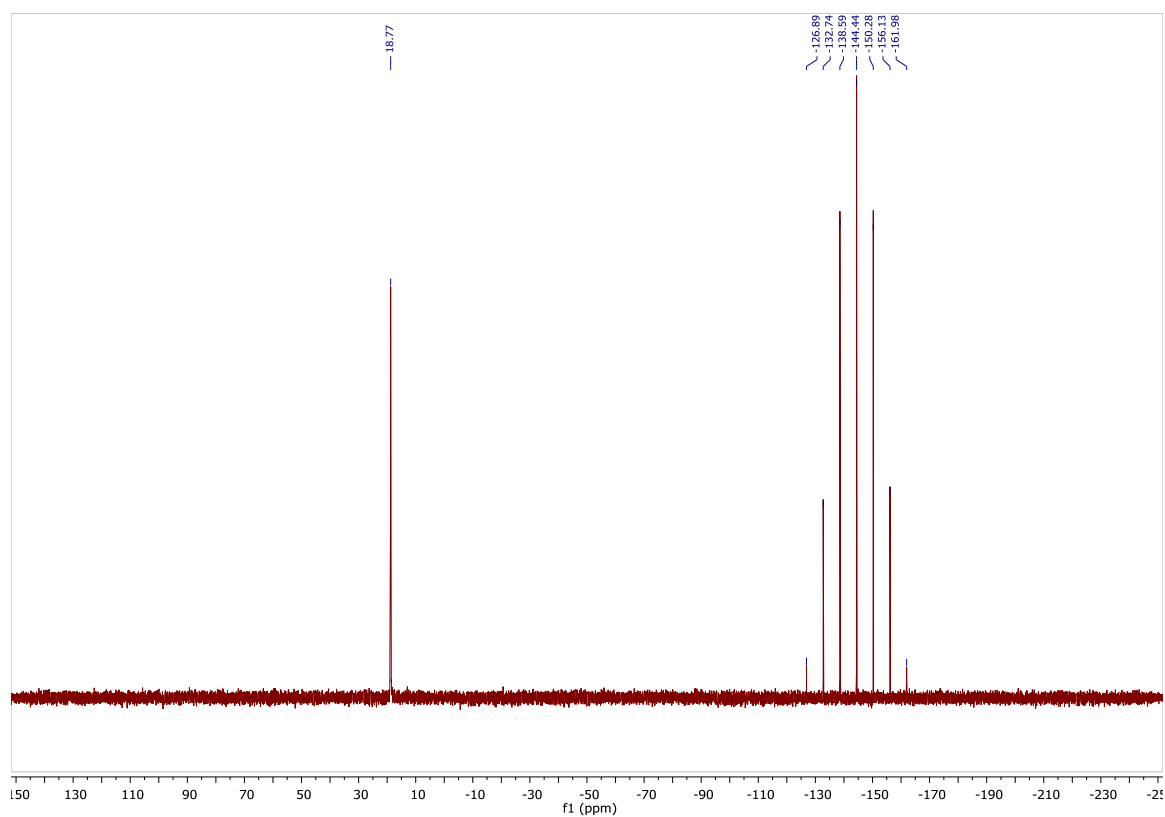
Espectro de ^{13}C RMN $\{^1\text{H}\}$ -APT de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) en CD_2Cl_2 .



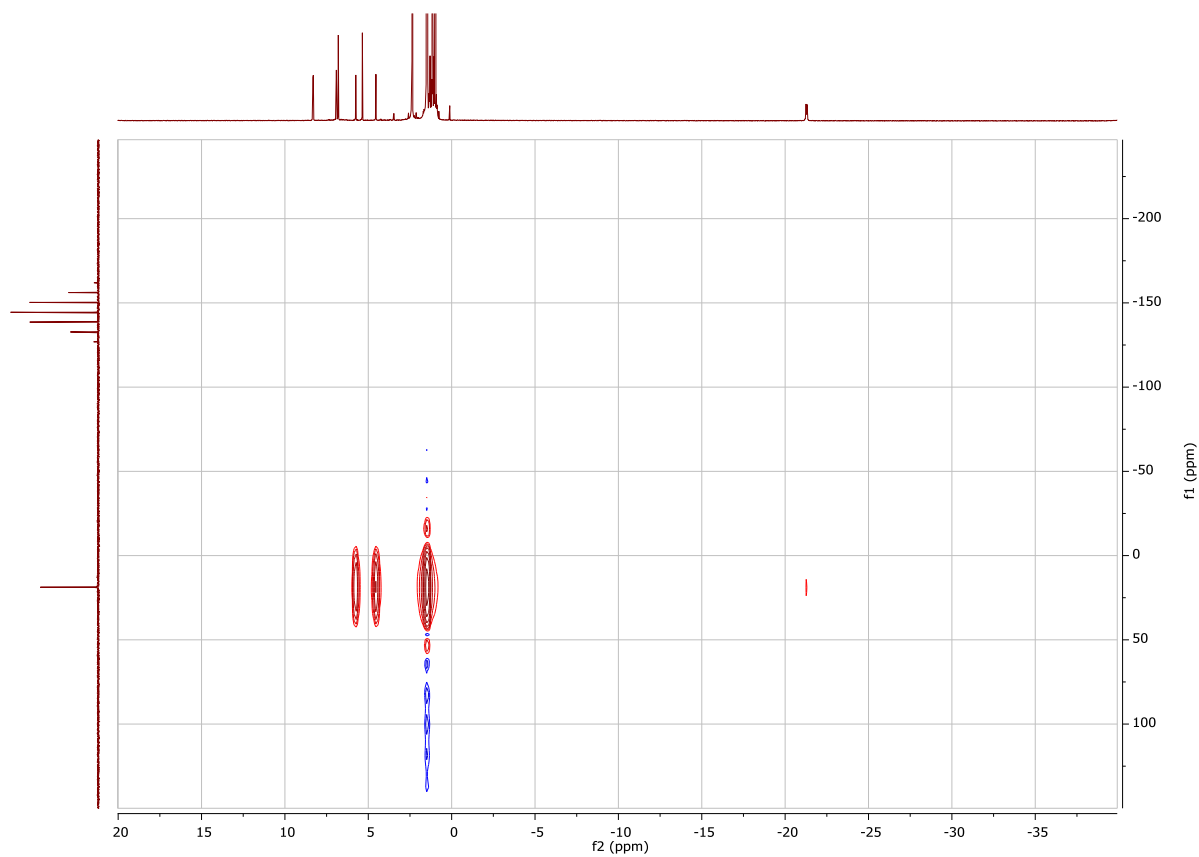
Espectro de ^1H - ^{13}C HSQC RMN de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**)



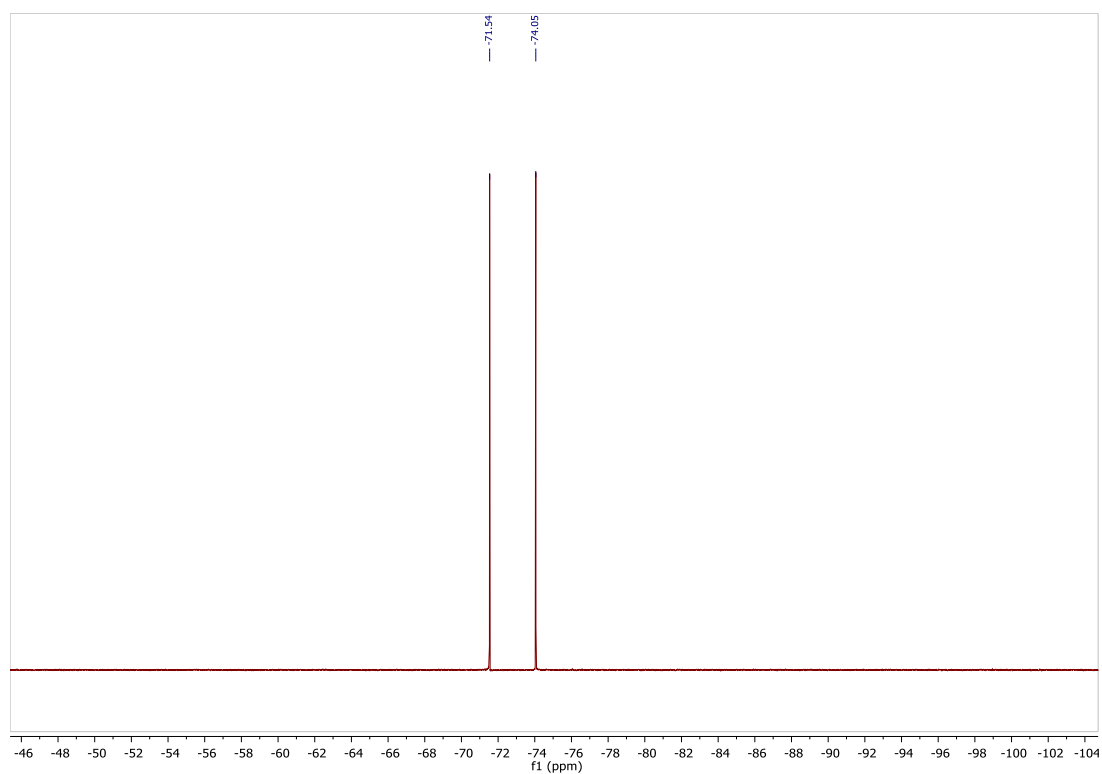
Espectro de ^1H - ^{29}Si HMBC RMN de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**)



Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**) en CD_2Cl_2 .

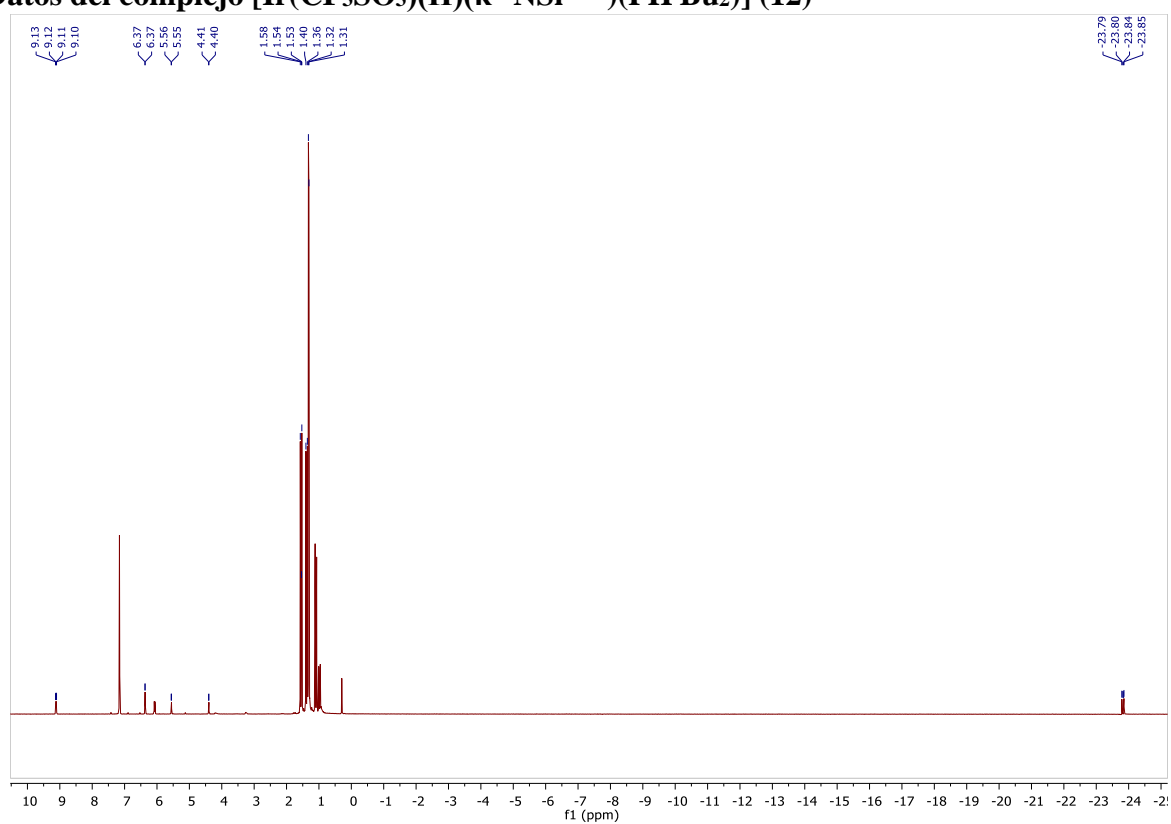


Espectro de ^1H - ^{31}P HMBC RMN de $[\text{Ir}(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{NCCH}_3)_2(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)][\text{PF}_6]$ (**11**)

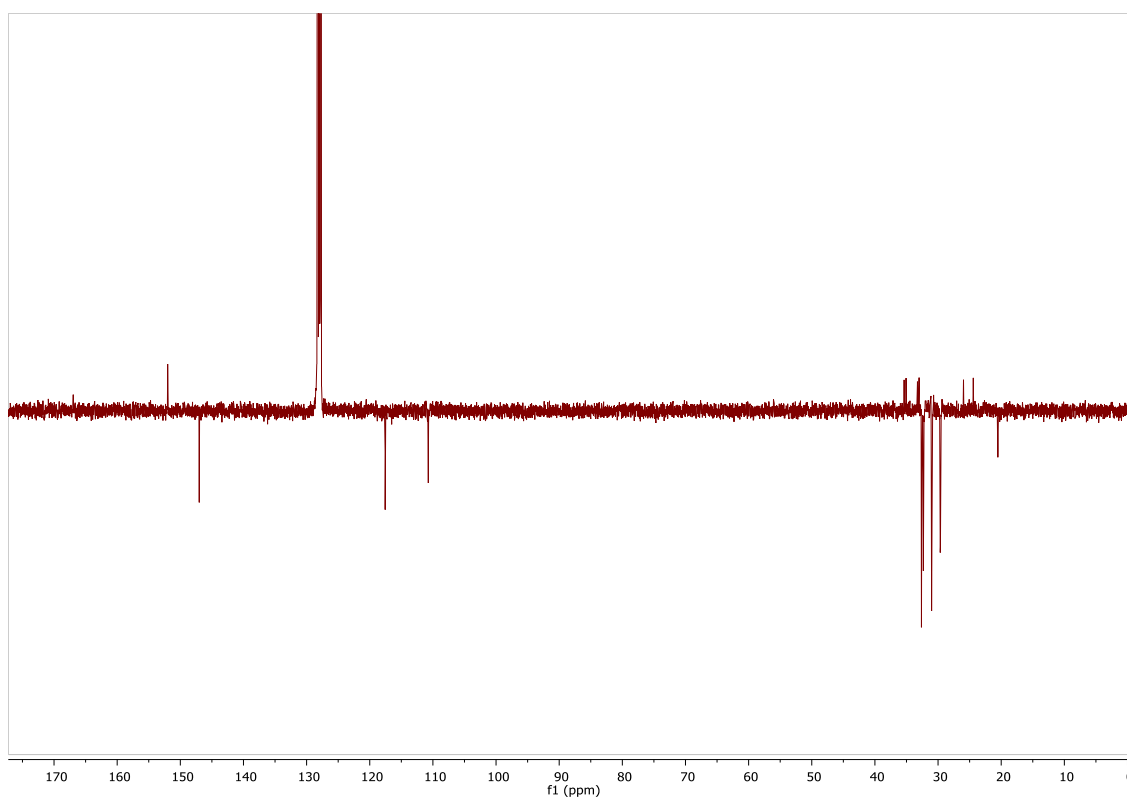


Espectro de ¹⁹F{¹H} RMN de [Ir(H)(κ²-NSi^tBu₂)(NCCH₃)₂(PH(t-Bu)₂)] [PF₆] (**11**) en CD₂Cl₂.

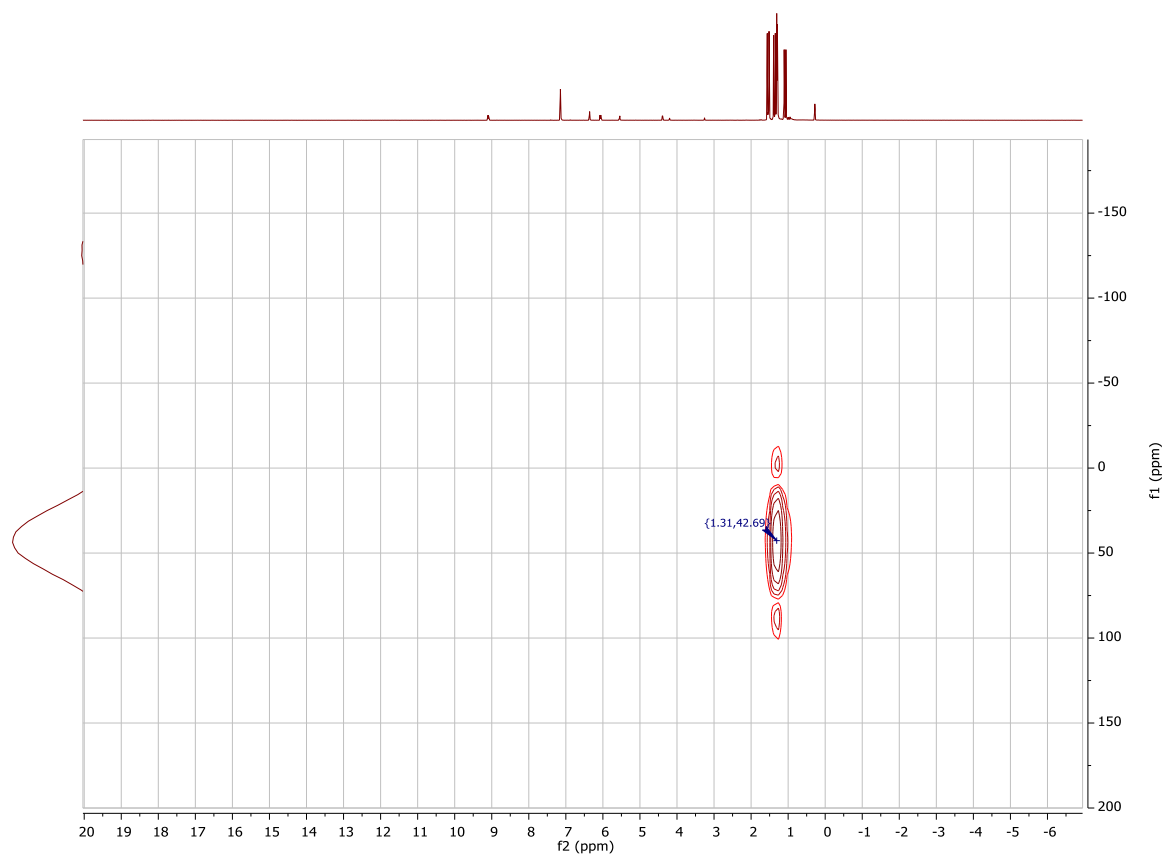
Datos del complejo [Ir(CF₃SO₃)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(PH^tBu₂)] (12**)**



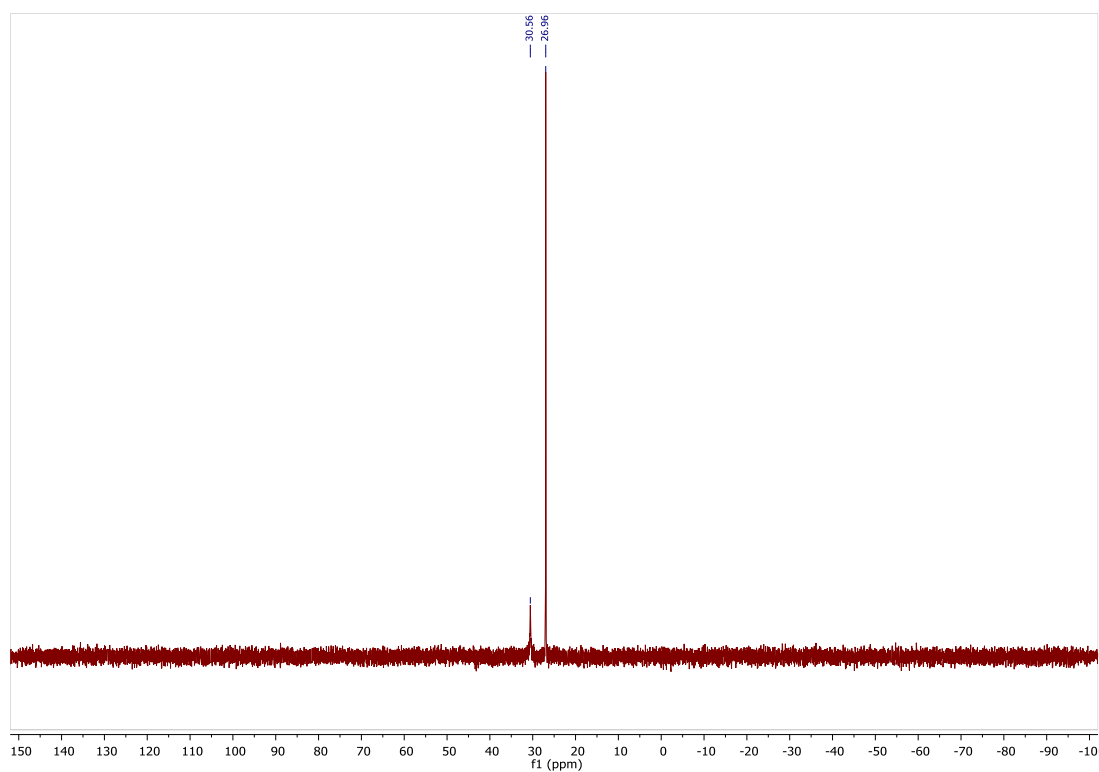
Espectro de ¹H RMN de [Ir(CF₃SO₃)(H)(κ²-NSi^tBu₂)(PH^tBu₂)] (**12**) en C₆D₆.



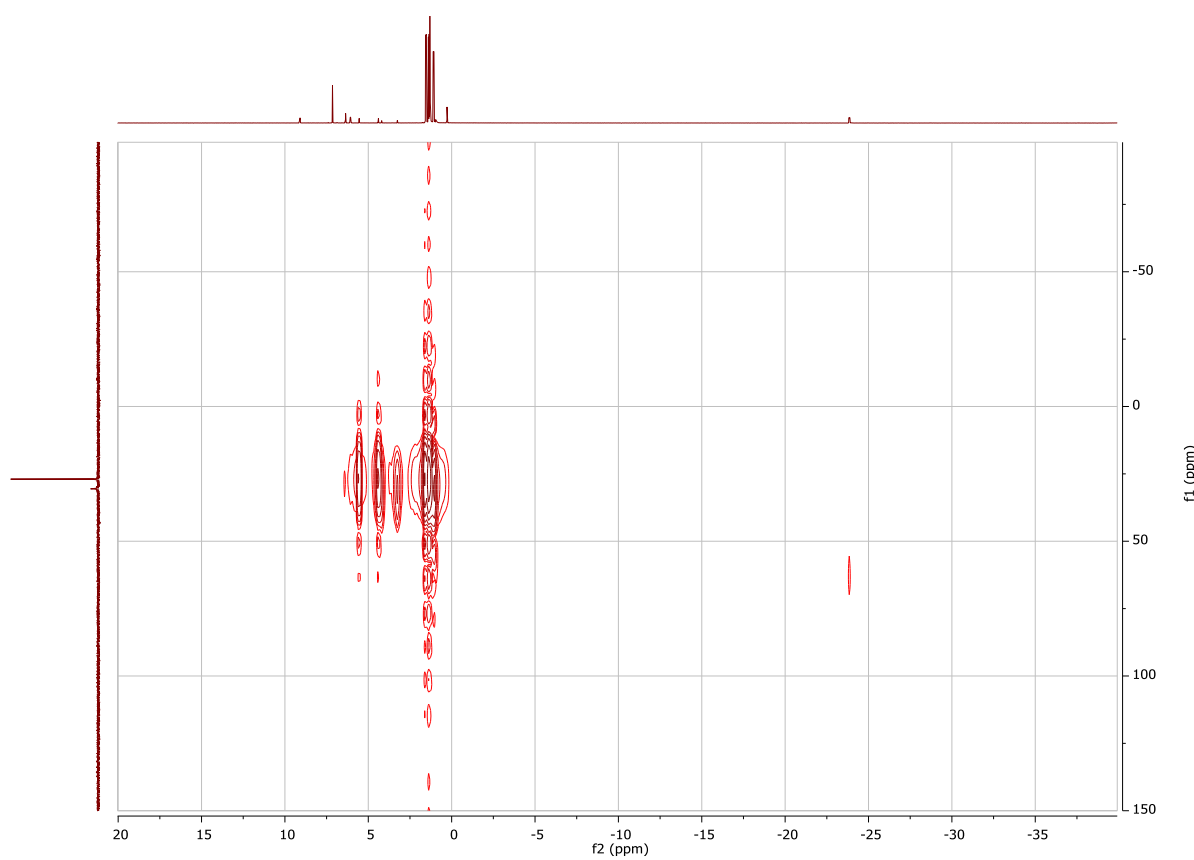
Espectro de ^{13}C RMN $\{^1\text{H}\}$ -APT de $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}^{\text{tBu}}_2)]$ (**12**) en C_6D_6 .



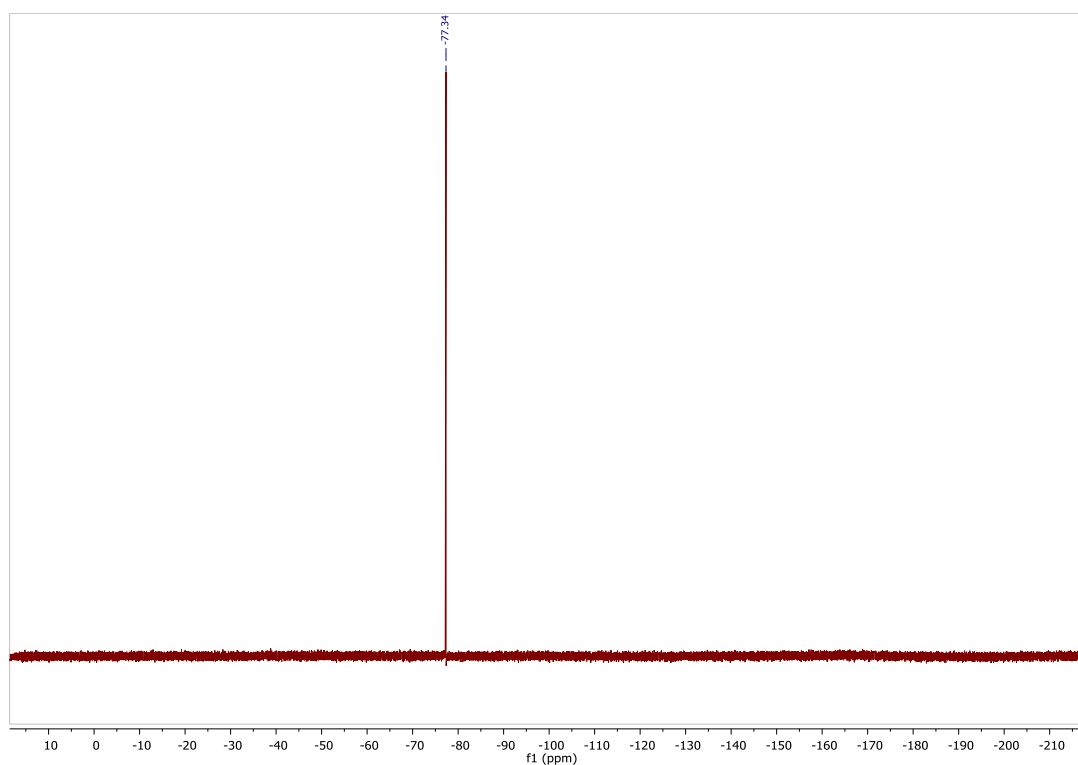
Espectro de ^1H - ^{29}Si HMBC RMN de $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}^{\text{tBu}}_2)]$ (**12**)



Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PH}^t\text{Bu}_2)]$ (**12**) en C_6D_6 .

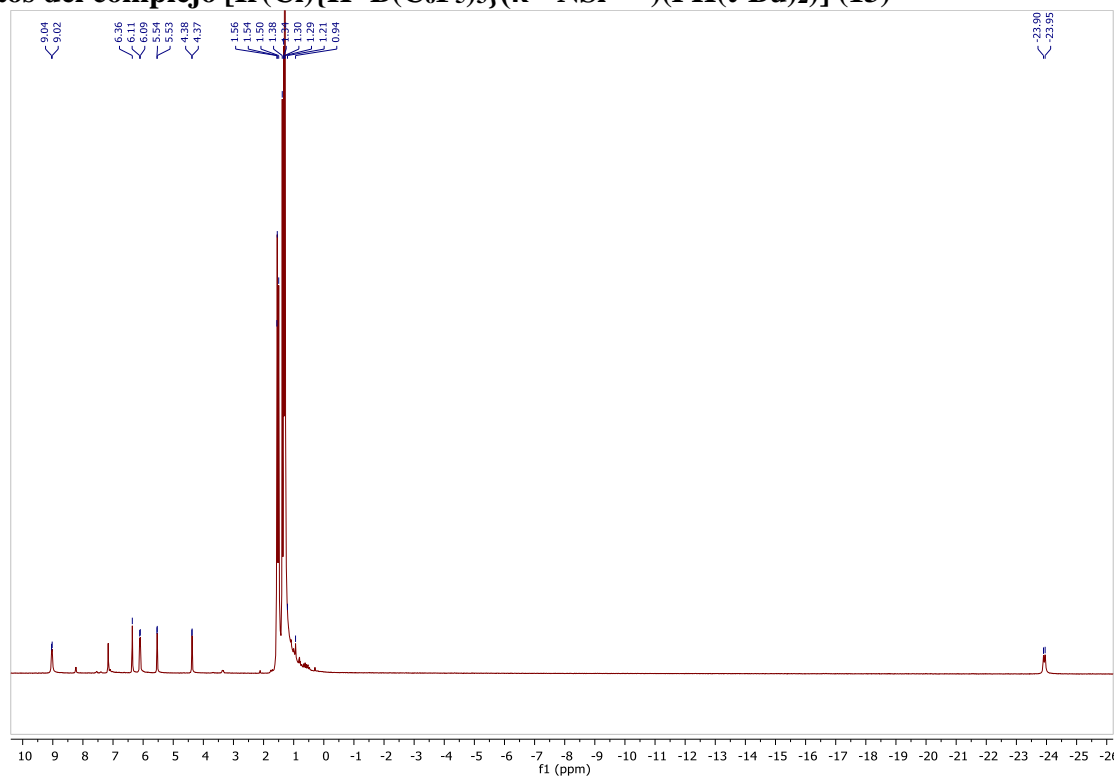


Espectro de $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ HMBC RMN de $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^t\text{Bu}_2)(\text{PH}^t\text{Bu}_2)]$ (**12**)

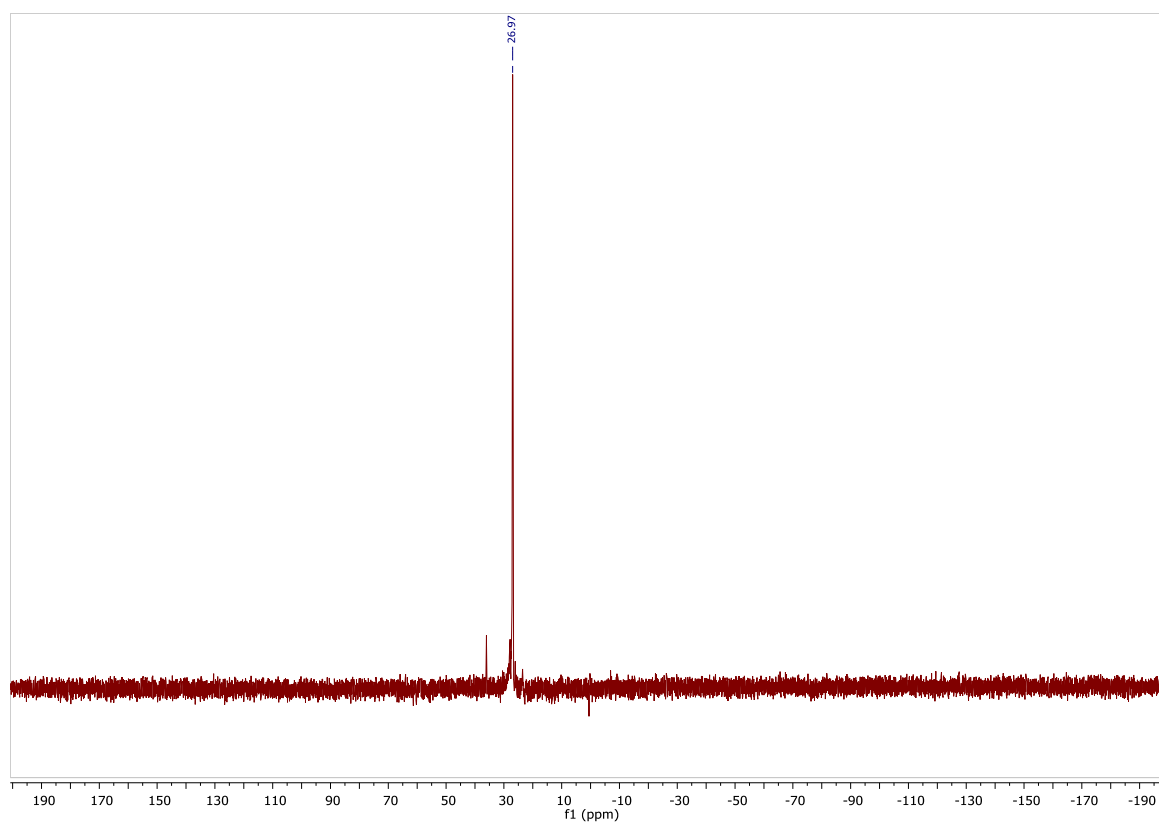


Espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ir}(\text{CF}_3\text{SO}_3)(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}^{\text{tBu}}_2)]$ (**12**) en C_6D_6 .

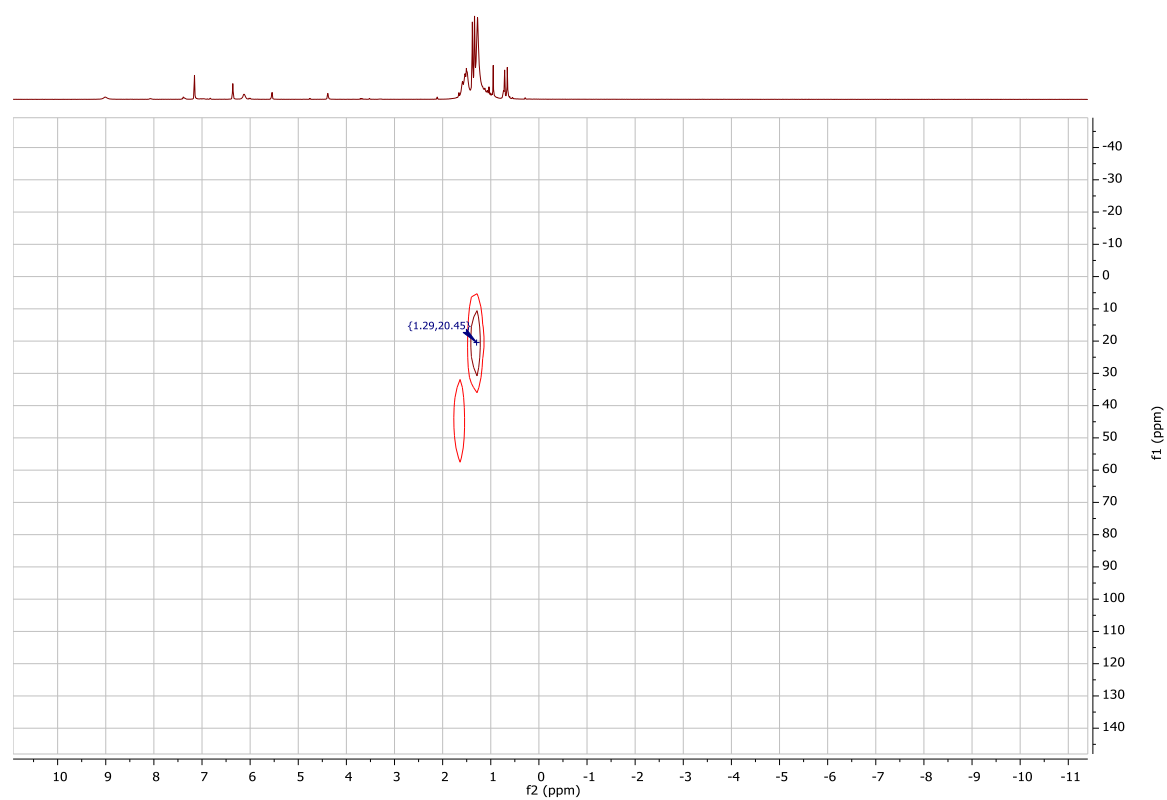
Datos del complejo $[\text{Ir}(\text{Cl})\{\text{H-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (13**)**



Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})\{\text{H-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (**13**) en C_6D_6 .



Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})\{\text{H}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (**13**) en C_6D_6 .



Espectro de $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$ HMBC RMN de $[\text{Ir}(\text{Cl})\{\text{H}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{PH}(\text{t-Bu})_2)]$ (**13**) en C_6D_6 .